

**Kristallchemie und Strukturen
wasserfreier oder nahezu wasserfreier
Borate mit Me^{2+} - Ionen**

von
Heinz-Horst Grube
aus
Möln

1980 # 365

Kristallchemie und Strukturen wasserfreier oder nahezu wasserfreier Borate mit Me^{2+} - Ionen

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Heinz-Horst Grube
aus
Möln

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 17.7.80

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. H. Wegener
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. H. Burzlauff
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. H.J. Kuzel

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Juli 1977 bis April 1980 am Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg

Herrn Prof. Dr. H. Burzlaff danke ich sehr für die Überlassung des Themas sowie die vielfachen Anregungen und die ständige Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Kuzel danke ich sehr für die zur Verfügung gestellten Proben und sein Interesse an dieser Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen meinen Kollegen für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.A.	Gelöste Strukturen von Boraten der Zusammensetzung	
	x $\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	5
1.	$\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	7
2.	$\text{MeO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (Me = Mn; Mg; Cd; Hg; Zn)	9
3.	$\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	12
4.	$\text{MeO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (Me = Sr; Pb)	15
5.	$\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	17
6.	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	19
7.	$\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (I) (Me = Ca; Sr; Eu)	21
8.	$\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (III) (Me = Ca; Sr)	23
9.	$\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (IV) (Me = Ca; Sr)	26
10.	$\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	28
11.	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (II)	30
12.	$\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	32
13.	$6\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$	34
14.	$4\text{MeO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ (Me = Zn; Hg)	36
15.	$2\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (Me = Co; Mg; Mn; Fe; Cd)	38
16.	$2\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (Me = Sr; Ca)	42
17.	$3\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (Me = Mg; Mn; Co; Ni)	44
18.	$3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	46
19.	$3\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (Me = Ca; Hg)	48
II.B.	Strukturbestimmung an Boraten mit schweren Me^{2+} -Ionen	
		50
1.	Vorbemerkungen	50
2.1.	Die Struktur des $5\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	
2.2.	Strukturbeschreibung	59
2.3.	Winkel und Abstände	61
3.1.	Die Struktur des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	63
3.2.	Deformationsdichte in der Umgebung des O(3)	64

3.3. Winkel und Abstände	66
4.1. Die Struktur des $\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	67
4.2. Strukturbeschreibung	70
4.3. Winkel und Abstände	70
5.1. Die Struktur des $3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	71
5.2. Strukturbeschreibung	77
5.3. Winkel und Abstände	79
5.4. Zuordnung zu bisher bekannten Hexaboraten	81
6.1. Voruntersuchung zur Struktur des " $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ "	85
III Borate als dichteste Kugelpackungen	86
1. Vorbemerkungen	86
2. $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ als ausgedünnte hexagonal dichteste Kugelpackung	87
2.1. Idealisierungen	88
2.2. Beschreibung der unbesetzten Kugelpackungsplätze	90
2.3. Vollständige Beschreibung und kristallchemische Einordnung	92
2.4. Vergleich mit der Struktur des $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$	93
2.5. Symmetrieabbau	94
3. Symmetrieabbau und Lücken der hexagonal dichtesten Kugelpackung	95
3.1. Symmetrieabbau in die orthorhombische Raumgruppe C m c m	95
3.2. Lücken in der hexagonal dichtesten Kugelpackung	95
3.3. Größe der orthohexagonalen Zelle	97
4. $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ als hexagonal dichteste Kugelpackung und die Verwandtschaft zum Olivin	98
4.1. Idealisierungen	99
4.2. Lücken und Gesamtstruktur des Nickelborats und des Olivins	101
4.3. Symmetrieabbau	104
4.4. Vergleich des Verwandtschaften	105

5. $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ als hexagonal dichteste Kugelpackung	106
5.1. Idealisierungen	107
5.2. Anordnungsmöglichkeiten der Bleiionen in der Sauerstoffionenpackung	109
5.3. Beschreibung der Lücken und ihre Besetzung	117
5.4. Symmetrieabbau	118
6. Beschreibung der Struktur des $3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ als Stapelung lückenhafter dichtester Kugelpakete	119
IV Diskussion der Ergebnisse	120
V Zusammenfassung	121
VI Literaturverzeichnis	122
VII Anhang	128

I. Einleitung und Problemstellung

Bor bildet mit Sauerstoff im kristallinen Festkörper drei verschiedene komplexe Anionen, $[\text{BO}_2]^{-1}$, $[\text{BO}_3]^{3-}$ und $[\text{BO}_4]^{5-}$.

Ein $[\text{BO}_2]^{1-}$ - Anion ist bisher nur in der Struktur des $\text{Sr}_{9.402} \text{Na}_{0.209} (\text{PO}_4)_6 \text{B}_{0.996} \text{O}_2$ von C. CALVO, R. FAGGIANI und N. KRISHNA-MACHARI (1975) [1] nachgewiesen worden. Es handelt sich dabei um eine Apatit-ähnliche Struktur, in der eine O-B-O Hantel mit einem Winkel von 180° und einem B-O-Abstand von $\sim 1.25 \text{ \AA}$ vorliegt.

Das $[\text{BO}_3]^{3-}$ - Anion tritt in Form eines gleichseitigen Dreiecks mit einem O-B-O Winkel von 120° und einem B-O-Abstand von $\sim 1.37 \text{ \AA}$ auf.

Im $[\text{BO}_4]^{5-}$ - Anion bildet Bor mit den Sauerstoffatomen ein reguläres Tetraeder mit O-B-O Winkeln von 109° und einem mittleren B-O-Abstand von $\sim 1.47 \text{ \AA}$.

$[\text{BO}_3]^{3-}$ und $[\text{BO}_4]^{5-}$ sind nahezu gleichhäufig am Aufbau von Bor-Sauerstoff-Verbindungen, den Boraten, beteiligt.

Nach Betrachtung der anionischen Teile in Borat-Sauerstoff-Verbindungen soll ein kurzer Überblick über die an Boraten beteiligten Kationen gegeben werden. Zieht man zu dieser pauschalen Betrachtung einige Standard- und Sammelwerke (z.B. Gmelin [2], STRUCTURE REPORTS) heran, so stellt man fest, daß mit allen Alkali- und Erdalkali-Metallen eine große Anzahl von Boraten synthetisiert worden sind. Von einer ganzen Reihe dieser Verbindungen sind die Strukturen bestimmt worden. Wesentlich kleiner ist die Menge der Boratverbindungen mit Elementen der Hauptgruppen III bis V sowie mit den entsprechenden Nebengruppenelementen. Keine Borate sind bisher von denjenigen Metallen bekannt, die selbst mit Sauerstoff komplexe Anionen aufbauen wie Molybdän, Antimon oder Silizium. Eine weitere Ausnahme bilden die meisten Edelmetalle.

Die beiden eingangs genannten Boratgruppen $[\text{BO}_3]^{3-}$ und $[\text{BO}_4]^{5-}$ können in kristallinen Festkörpern einerseits als isolierte Anionen, andererseits kondensiert als mehrkernige

komplexe Anionen vorliegen. Dies sei an den folgenden Beispielen kurz erläutert. Beim $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [53,54] (beschrieben unter II A 19) ist als Borateinheit lediglich ein isoliertes Boratdreieck $[\text{BO}_3]^{3-}$ (Abb. 1) zu finden. Im $2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [45] (beschrieben unter II A 16) besteht der anionische Teil aus $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ - Inseln (Abb. 2), die aus der Zusammenlagerung von zwei Boratdreiecken entstanden ist. Drei Boratdreiecke sind in der Struktur des $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [23,30] (beschrieben unter II A 10) zu einem $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ Ring (Abb. 3) zusammengeschlossen. Da häufig beide Baugruppen, das Boratdreieck und das Borat-tetraeder am Aufbau von komplexen, mehrkernigen Anionen beteiligt sind, zeigen die folgenden drei Beispiele. In der Struktur des $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ [3] liegt ebenfalls ein Boratring vor, jedoch wird er aus zwei Boratdreiecken und einem Borat-tetraeder gebildet. Zwei der Sauerstoffatome am Tetraeder sind dabei durch Hydroxylgruppen ersetzt (Abb. 4), so daß sich als chemische Formel $\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2^{2-}$ ergibt. Beim Mineral Aksait $\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4] (siehe dazu II B 5.4) liegt als Anion eine isolierte Hexaboratgruppe $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ vor. Sie läßt sich aufbauen aus drei Dreiecken und drei Tetraedern, dabei sind die freien Sauerstoffatome durch (OH)-Gruppen ersetzt (Abb. 5).

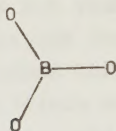


Abb. 1: Boratdreieck $[\text{BO}_3]^{3-}$

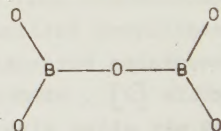


Abb. 2: Boratgruppe $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$

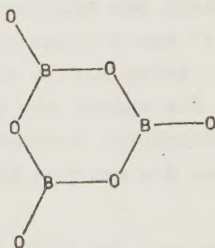


Abb. 3: Boratring $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$

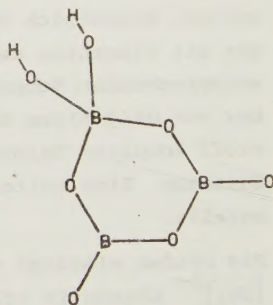


Abb. 4: Boratring $[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]^{3-}$

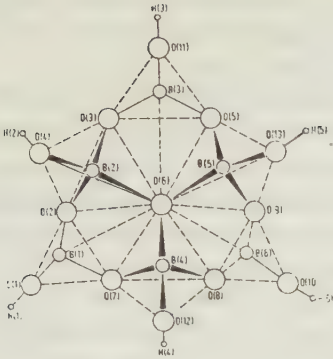


Abb. 5: Schematische Darstellung der Atomanordnung im Polyanion $[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$ nach [72]

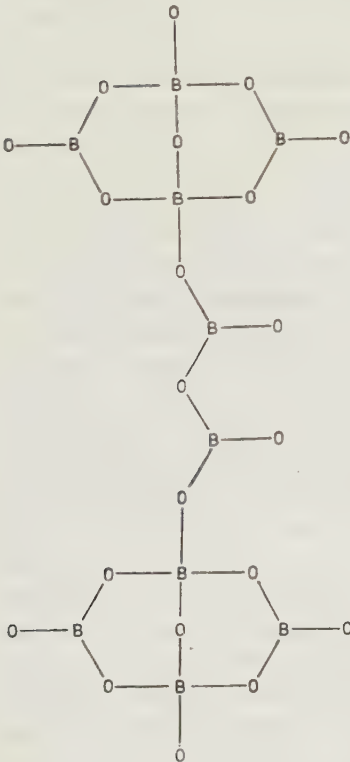


Abb. 6a: Polyanion $[B_{10}O_{21}]^{12-}$

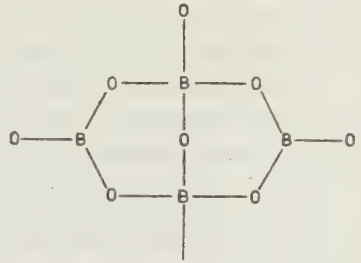


Abb. 6b: Tetraboratgruppe $[B_4O_8]^{4-}$

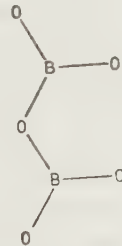


Abb. 6c: Boratgruppe $[B_2O_5]^{4-}$

In der Struktur des $6\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ [37] (beschrieben unter II A 13) liegen als Anionen $[\text{B}_{10}\text{O}_{21}]^{12-}$ - Inseln vor (Abb. 6a). Diese Boratgruppe läßt sich wiederum zusammensetzen aus zwei Tetraboratgruppen, bestehend aus zwei Borattetraedern und zwei Boratdreiecken (Abb. 6b). Die Verbindung wird über zwei weitere Boratdreiecke hergestellt (Abb. 6c). Von den bisher betrachteten Inselstrukturen gelangt man durch eindimensionale Verknüpfung der Baueinheiten zu Kettenstrukturen. Eine solche liegt beispielsweise in der Struktur des $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (I) [27] (beschrieben unter II A 7) vor. Hier ist die Baueinheit das Boratdreieck. Zweidimensionale Verknüpfungen führen auf Schichtstrukturen. Als Beispiel sei das Mineral Tunellit $\text{Sr} [\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [71] (siehe dazu II B 5.4) genannt, dessen Anionenschichten aus Hexaboratgruppen aufgebaut sind. Stellvertretend für die Gerüstborate, entstanden durch dreidimensionale Verknüpfung einer Baugruppe, sei hier die Verbindung $\text{MnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [15] (beschrieben unter II A 2) vorgestellt. Baueinheit ist in diesem Falle die schon beschriebene Tetraboratgruppe. Die Verknüpfung führt beim $\text{MnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ zum Aufbau von zwei sich durchdringenden Netzwerken.

Zur Systematik der Borate sind in den letzten Jahren eine ganze Anzahl von Arbeiten erschienen. Vorgeschlagen wurde einmal analog zu den Silikaten eine Klassifikation nach Insel-, Ketten-, Schicht- und Gerüstboraten (TENNYSON (1963) [5]). Zum anderen nahmen mehrere Autoren (CHRIST (1960) [6], BOKIJ und KRAVCENKO (1966) [7], HELLER (1970) [8], CHRIST und CLARK (1977) [9]) eine Einteilung vor, die hauptsächlich die anionischen Boratbaueinheit, beispielsweise eine $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$ - Gruppe wie im $\text{Zn B}_4\text{O}_7$, in den Vordergrund stellen. Aus dem sehr umfangreichen Gebiet der Borate sollen im experimentellen Teil der hier vorliegenden Arbeit nur zwei engumrissene Themen näher behandelt werden. Einmal sind dies wasserfreie Borate mit Me^{2+} - Ionen, zum anderen Boratstrukturen mit Boratgruppen, in denen eine planare " OB_3 "-Gruppe enthalten ist. Bei den letztgenannten Verbindungen soll, soweit dies die durchgeführten Experimente zulassen, untersucht werden, wie die Elektronendichteverteilung in der Umgebung des "dreibindigen" Sauerstoffatoms beschaffen ist.

II.A. Zusammenstellung bisher bekannter Strukturen von Boraten mit der Zusammensetzung $x\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

Vor Abhandlung des experimentellen Teiles sollen die Strukturen der wasserfreien Borate mit Me^{2+} - Ionen etwas eingehender behandelt werden. Bisher sind eine größere Anzahl von Verbindungen synthetisiert und an einigen von ihnen eine Röntgenstrukturanalyse vorgenommen worden. Dabei zeigt sich, daß die Vielfalt der anionischen Bor-Sauerstoff-Teile in den Boraten von $[\text{BO}_3]^{3-}$ - Inseln bis zu Boratgerüsten reicht. In Tabelle 1 sind die bisher gelösten Strukturen nach folgenden Gesichtspunkten zusammengestellt:

1. Aufgenommen werden nur solche Verbindungen, deren Aufbau durch eine Strukturanalyse geklärt ist. Die unterschiedlichen Strukturen sind durch arabische Ziffern gekennzeichnet.
2. Unter gleichen Ziffern, versehen mit kleinen Buchstaben, sind isomorphe Strukturen zusammengefaßt. Vermutete Isomorphien, gestützt auf das Vorliegen gleicher Raumgruppen und sehr ähnlicher Gitterkonstanten, sind ebenfalls aufgenommen, doch besonders gekennzeichnet worden.
3. Polymorphien einzelner Verbindungen werden mit römischen Ziffern gekennzeichnet.
4. Die in Klammern gesetzten Ziffern verweisen auf die Originalliteratur.

Sofern es im beschreibenden Teil notwendig war, wurden bei polymorphen Verbindungen die Achsen und Punktlagen so vertauscht, daß die Aufstellungen mit den unter a) angegebenen Daten übereinstimmen.

Tabelle 1: Strukturen der Borate mit der Zusammensetzung

$$x\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \quad (\bullet \text{ Isomorphie vermutet})$$
[illegible]

1. BaO·4B₂O₃ 10,11

a) RG: P4₁22 (oder P222₁)
 GK: a = 8.56 Å c = 13.20 Å

Punktlagen (in P4₁22):

	x	y	z
Ba	0.000	0.4718	0.000
B(1)	0.680	0.320	0.125
B(2)	0.120	0.120	0.375
B(3)	0.412	0.368	0.142
B(4)	0.185	0.272	0.219
B(5)	0.927	0.238	0.250
O(1)	0.450	0.550	0.125
O(2)	0.278	0.370	0.159
O(3)	0.763	0.212	0.219
O(4)	0.529	0.261	0.136
O(5)	0.237	0.169	0.292
O(6)	0.965	0.189	0.345
O(7)	0.011	0.284	0.192

b) Die Boratbaueinheit ist die [B₈O₁₃]²⁻ - Gruppe (Abb. 8).
 Im Ba - Tetraborat bauen alternierend Pentaborat-Gruppen [B₅O₈]⁻ (Abb. 8 obere Hälfte) und Triborat-Gruppen [B₃O₅]⁻ (Abb. 8 untere Hälfte) zwei sich durchdringende Boratgerüste auf.

c) Nachbarschaften und Koordinationspolyeder um das Ba-Atom sind nicht angegeben, eigene Rechnungen zeigen:
 Das Bariumatom hat 10 nächste Sauerstoffnachbarn in einem Abstand von 2.69 Å bis 3.29 Å

Abstände	Ba - O(4)	: 2x	2.69 Å
	- O(3)	: 2x	2.74
	- O(5)	: 2x	2.93
	- O(7)	: 2x	3.00
	- O(2)	: 2x	3.29

d) Sehr ähnliche Strukturen werden vom $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ und vom $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ gebildet.

Die Strukturbestimmung wurde an einem Zwilling in der tetragonalen Obergruppe vorgenommen.

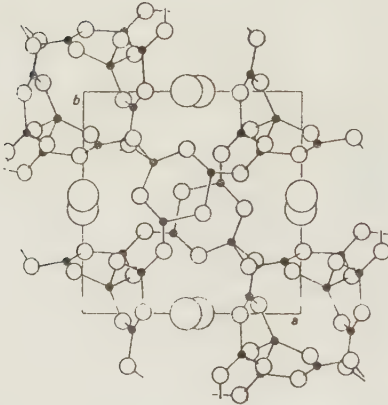


Abb. 7: $[\bar{1}\bar{1}]$

Projektion längs der pseudo-tetragonalen c-Achse; gezeichnet ist eines der beiden sich durchdringenden Netzwerke, dabei besetzen die Pentaboratgruppen die Ecken, die Triboratgruppen die Mitte der Elementarzelle.

- $\bigcirc$ = Barium
- $\circ$ = Sauerstoff
- $\bullet$ = Bor

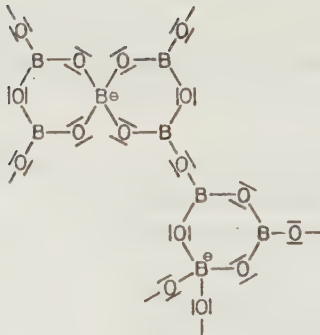


Abb. 8: $[6\bar{1}]$

$[\text{B}_8\text{O}_{13}]^{2-}$ - Baueinheit im $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$; zusammengesetzt aus Pentaboratgruppen $[\text{B}_5\text{O}_8]^-$ (obere Hälfte) und Triboratgruppen $[\text{B}_3\text{O}_5]^-$ (untere Hälfte)

2. $\text{MeO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [15; 14; 12; 13; 17; 16]

mit Me = Mn; Mg; Cd; Hg; Zn

a) Daten: $\text{MnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, Arbeit von ABRAHAMS u.a. (1974)

RG: Pbca

GK: a = 8.62354 Å b = 14.0071 Å c = 8.072237 Å

Punktlagen:

	x	y	z
Mn	0.10842	0.11184	0.11414
B(1)	0.2878	0.0658	0.4415
B(2)	0.3286	0.2345	0.5306
B(3)	0.0361	0.1622	0.4931
B(4)	0.1321	0.0398	0.6934
O(1)	0.4170	0.1910	0.0771
O(2)	0.1460	0.1022	0.3696
O(3)	0.3889	0.0045	0.3437
O(4)	0.3896	0.1482	0.4838
O(5)	0.1694	0.2478	0.5319
O(6)	0.2541	0.0107	0.5934
O(7)	0.0394	0.1119	0.6475

b) Die Borateinheit ist die $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$ - Gruppe (Abb.10). Diese Einheiten sind zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. Zwei gleiche sich durchdringende Netzwerke bilden das Anionengerüst dieses Diborats.

c) Das Me^{2+} - Ion hat 4 nächste Nachbarn, ein weiteres Sauerstoff-Atom hat einen deutlich größeren Abstand, es folgen noch zwei O^{2-} - Ionen in weiterer Entfernung. Die 4 nächsten Nachbarn bilden ein stark verzerrtes Tetraeder.

Abstände Me - O in $\text{MeO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

	Mn	Mg	Cd	Zn
O(2)	2.092	1.99	2.19	1.984
O(6)	2.093	2.04	2.21	2.014
O(4)	2.109	2.05	2.18	1.993
O(5)	2.141	2.11	2.22	2.045
O(3)	2.441	2.29	2.58	-
O(3)	2.724	2.79	2.73	-
O(1)	2.899	-	2.87	-

d) Die Isomorphie zwischen den beschriebenen Diboraten und dem Hg-Borat ist nur vermutet. Bereits aus den Abstandsangaben ist zu ersehen, daß die Autoren verschieden viele O^{2-} - Ionen zur Koordinationssphäre des Me^{2+} - Ions rechnen. MATINEZ-RIPOLL u.a. (1971) gehen von tetraedrischer Umgebung aus, BARTL u. SCHUCKMANN (1966) kommen aufgrund von Bindungsstärken-Berechnungen zum Schluß, daß auch das Sauerstoffatom O(3) noch zur Koordinationssphäre gehören muß.

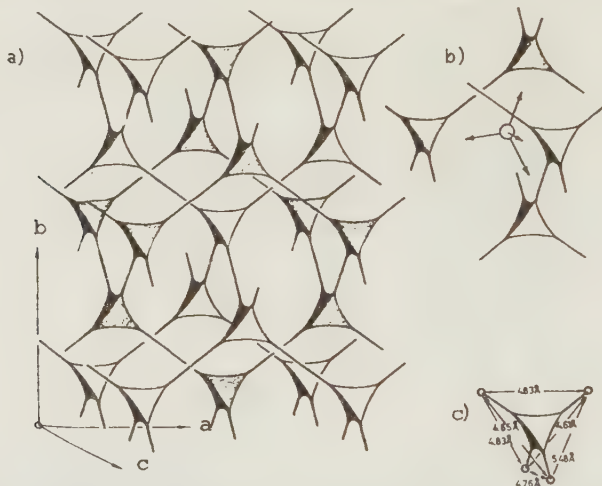


Abb. 9: [14]

- a) Prinzip (idealisiert) des Bor-Sauerstoff-Gerüsts im Diborat 2 (Netzwerk)
- b) Einbau der Me^{2+} -Ionen (idealisiert)
- c) Symbol für die $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$ -Gruppen

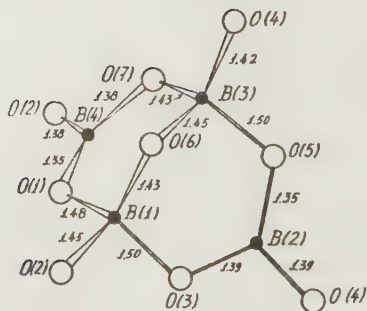


Abb. 10: [16]
 $[B_4O_7]^{2-}$ -Gruppe, Bindungs-
 längen in Å

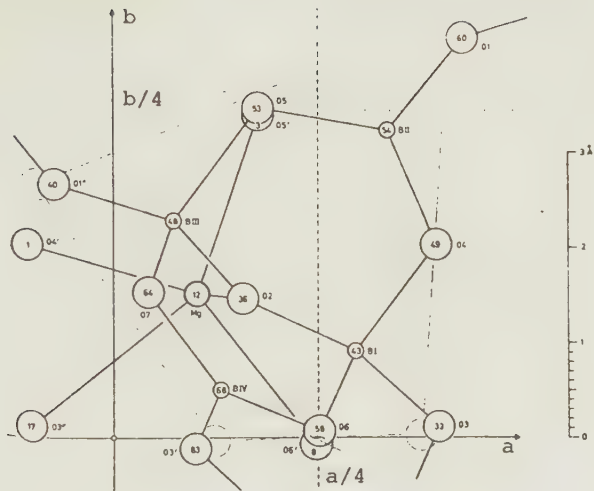


Abb. 11: [14] Koordination im Mg-Diborat (strichpunktiert ist die Orientierung der $[B_4O_7]^{2-}$ -Gruppe vom Cd-Diborat angedeutet); die Zahlen bedeuten z-Koordinaten in $c_0/100$.

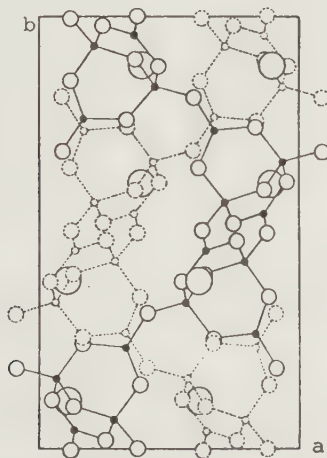


Abb. 12: [13] Projektion der Struktur längs c, diese zeigt, wie die $[B_4O_7]^{2-}$ -Gruppen zu dreidimensionalem Netzwerk verknüpft sind.

3. $\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [18, 19]

a) RG: $\text{P}2_1/\text{n}$

GK: $a = 12.34 \text{ \AA}$ $b = 9.95 \text{ \AA}$ $c = 7.85 \text{ \AA}$

$\beta = 92.1^\circ$

	Punktlagen:		
	x	y	z
Ca(1)	0.4333	0.0809	0.2966
Ca(2)	0.6524	0.3821	0.1700
B(1)	0.035	0.086	0.245
B(2)	0.698	0.108	0.419
B(3)	0.681	0.068	0.098
B(4)	0.041	0.293	0.105
B(5)	0.346	0.394	0.149
B(6)	0.292	0.180	0.016
B(7)	0.869	0.173	0.091
B(8)	0.051	0.291	0.420
O(1)	0.275	0.463	0.047
O(2)	0.926	0.281	0.040
O(3)	0.430	0.446	0.240
O(4)	0.916	0.077	0.197
O(5)	0.588	0.110	0.485
O(6)	0.574	0.147	0.082
O(7)	0.698	0.025	0.267
O(8)	0.761	0.168	0.040
O(9)	0.093	0.165	0.122
O(10)	0.038	0.363	0.279
O(11)	0.044	0.154	0.423
O(12)	0.322	0.049	0.019
O(13)	0.337	0.252	0.154
O(14)	0.739	0.250	0.388

- b) Die Boratbaueinheit ist die $[\text{B}_8\text{O}_{14}]^{4-}$ - Gruppe (Abb. 14). Diese Baueinheiten sind im Ca-Diborat zu einer Gerüststruktur verknüpft. Die $[\text{B}_8\text{O}_{14}]^{4-}$ - Gruppe läßt sich zusammensetzen aus einer $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$, einem $[\text{B}_3\text{O}_5]^{1-}$ - Ring und einem $[\text{BO}_2]^{1-}$ - Tetraeder, der beide Baueinheiten verknüpft.
- c) Die beiden unterschiedlichen Ca-Atome haben 7 bzw. 8 nächste

Sauerstoffnachbarn, die (siehe Abb. 15) unregelmäßige Polyeder aufbauen.

Abstände Calcium - Sauerstoff

Ca(1) - O(10) : 2.28 Å	Ca(2) - O(11) : 2.34 Å
- O(13) : 2.35	- O(4) : 2.37
- O(2) : 2.36	- O(7) : 2.37
- O(5) : 2.39	- O(14) : 2.38
- O(6) : 2.54	- O(1) : 2.48
- O(12) : 2.55	- O(6) : 2.61
- O(5) : 2.58	- O(8) : 2.73
	- O(3) : 2.89

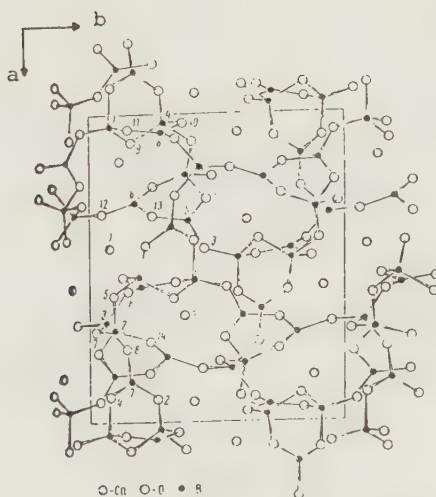


Abb. 13: [18] Projektion der Struktur des $\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ längs der c-Achse

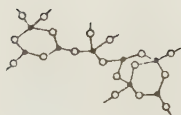


Abb. 14: [18]

O = o B = •

Die $[B_8O_{14}]^{4-}$ -Baugruppe

links: $[B_3O_5]^{1-}$ -Ring

mitte: $[BO_2]^{1-}$ -Tetraeder

rechts: $[B_4O_7]^{2-}$ -Gruppe

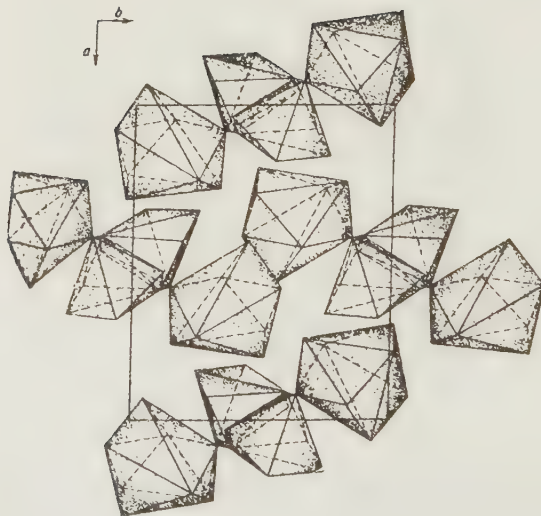


Abb. 15: [18] Anordnung der Calcium-Sauerstoff-Polyeder
im $CaO \cdot 2B_2O_3$

4. $\text{MeO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [20,21,22,23]

mit Me = Sr, Pb

a) Daten: $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, Arbeit von PERLOFF u. BLOCK (1966)

RG: $P2_1nm$

GK: $a = 4.237 \text{ \AA}$ $b = 4.431 \text{ \AA}$ $c = 10.706 \text{ \AA}$

Punktlagen:

	x	y	z
Sr	0.0000	0.2119	0.0000
B(1)	-0.041	0.327	0.378
B(2)	-0.006	0.823	0.248
O(1)	0.585	0.772	0.000
O(2)	0.547	0.357	0.141
O(3)	0.144	0.725	0.135
O(4)	0.147	0.132	0.277

b) Die Boratbaueinheit ist das $[\text{BO}_2]^-$ -Tetraeder. Alle Tetraeder sind über Ecken zu einem Gerüst verknüpft (Abb. 16, 18)

c) Das Strontium-Atom hat 9 nächste Sauerstoffnachbarn. 6 weitere Sauerstoffatome weisen einen deutlich größeren Abstand auf, doch wird von PERLOFF u. BLOCK (1966) die Vermutung geäußert, daß sie noch an der Koordination um das Sr-Atom beteiligt sein könnten.

Abstände Strontium-Sauerstoff

Sr - O(1)		: 2.626 $\text{\AA}$
- O(2)	2x	: 2.523
- O(2)	2x	: 2.836
- O(3)	2x	: 2.666
- O(3)	2x	: 2.764
- O(1)		: 3.042
- O(1)		: 3.152
- O(4)	2x	: 3.050
- O(4)	2x	: 3.204

d) Die Isomorphie zwischen dem Strontium- und dem Blei-Diborat ist nur vermutet. Als Besonderheit tritt ein Strontium-Diborat ein Sauerstoffatom auf, das drei nächste Bor-Nachbarn in nahezu gleicher Entfernung besitzt. Auf diese Besonderheit wird im Abschnitt der Strukturbestimmung des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ noch näher eingegangen.

Kristallchemische Aspekte werden im Abschnitt III noch

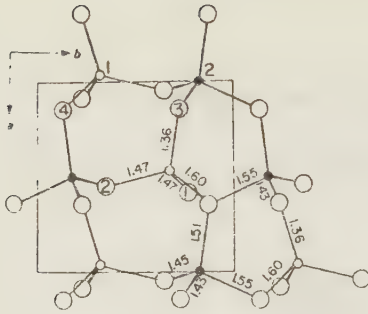


Abb. 16: $[2\bar{2}]$

Projektion der Struktur des Sr-Diborats längs c

(16) Strontium wurde weggelassen, B-O Abstände in Å

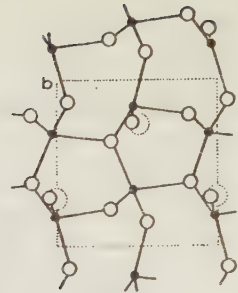


Abb. 17: $[20]$

(17) gestrichelte Kreise: Sr

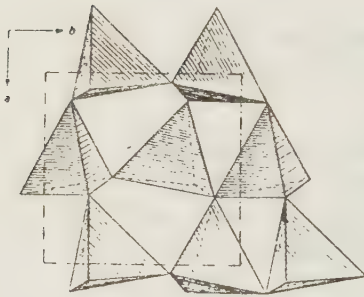


Abb. 19: $[2\bar{2}]$

Borat-Tetraederschichten zwischen $z = 0$ und $z = 1/2$
Strontium wurde weggelassen.

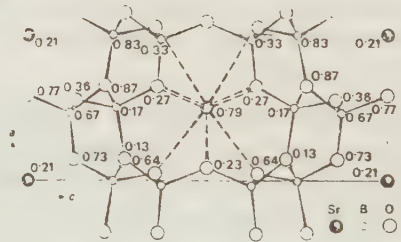


Abb. 18: $[2\bar{2}]$

Projektion längs $[010]$, Höhen in y Parametern, Sr-O-Koordination in gestrichelten Linien, B-O-Koordination mit durchgezogenen Linien.

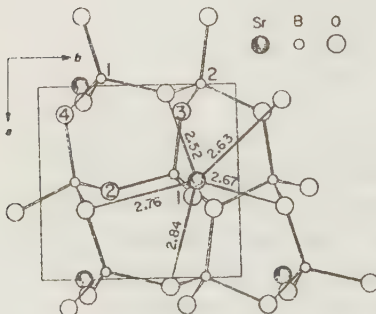


Abb. 20: $[2\bar{2}]$

Projektion längs $[00\bar{1}]$,
Sr-O-Abstände in Å.

Der Wert von 2.63 Å ist einfach zu nehmen, alle anderen doppelt wegen des Vorhandenseins einer Spiegelebene bei $z = 0$.

5. $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [24, 23]

a) RG: $\text{P2}_1/\text{c}$

GK: $a = 10.56 \text{ \AA}$ $b = 8.20 \text{ \AA}$ $c = 13.01 \text{ \AA}$ $\beta = 104,95^\circ$

Punktlagen:

	x	y	z
Ba(1)	0.46306	0.74077	0.10597
Ba(2)	0.10503	0.12266	0.20380
B (1)	0.01122	0.28695	0.44819
B (2)	0.18134	0.69039	0.19241
B (3)	0.24768	0.36699	0.48418
B (4)	0.28331	0.62158	0.38255
B (5)	0.36956	0.86674	0.30991
B (6)	0.28732	0.08413	0.42625
B (7)	0.39284	0.32871	0.10612
B (8)	0.13752	0.59067	0.00895
O (1)	0.25678	0.25692	0.40344
O (2)	0.10740	0.39972	0.48533
O (3)	0.30361	0.52380	0.46822
O (4)	0.18354	0.59723	0.29272
O (5)	0.04897	0.77536	0.15911
O (6)	0.49020	0.36172	0.20244
O (7)	0.36497	0.74972	0.39562
O (8)	0.03121	0.80333	0.47576
O (9)	0.16727	0.99042	0.42674
O(10)	0.28465	0.81789	0.21238
O(11)	0.38661	0.43517	0.02502
O(12)	0.33685	0.02845	0.33648
O(13)	0.31287	0.19358	0.09501
O(14)	0.19956	0.58110	0.10866

b) Die Boratbaueinheit ist die $[\text{B}_8\text{O}_{14}]^{4-}$ - Gruppe (Abb. 23), die dreidimensional zu einer Gerüststruktur verknüpft ist. Diese Baueinheit läßt sich zusammensetzen aus einer $[\text{B}_5\text{O}_{8,5}]^{2-}$ - Gruppe (Abb. 23 untere Hälfte) und einem $[\text{B}_3\text{O}_{5,5}]^{2-}$ - Ring (Abb. 23 obere Hälfte). Eine ähnliche Boratbaueinheit liegt im $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ vor, jedoch sind sowohl im Pentaborat wie im Triborat je eine BO_3 -Gruppe durch eine BO_4 -Gruppe ersetzt worden.

c) Die beiden unterschiedlichen Ba-Atome liegen in Kanälen, die durch das Boratnetzwerk aufgebaut werden. Sie haben 9 bzw. 10

nächste Sauerstoffnachbarn, die unregelmäßige Polyeder aufbauen.

Abstände	Barium-Sauerstoff
Ba(1) - O(11) : 2.757 Å	Ba(2) - O(12) : 2.718 Å
- O(10) : 2.686	- O(13) : 2.960
- O(6) : 2.609	- O(2) : 2.855
- O(1) : 2.995	- O(8) : 2.826
- O(11) : 2.984	- O(5) : 2.936
- O(12) : 2.691	- O(4) : 3.066
- O(14) : 3.084	- O(5) : 2.982
- O(7) : 2.666	- O(10) : 3.122
- O(3) : 2.867	- O(9) : 3.006

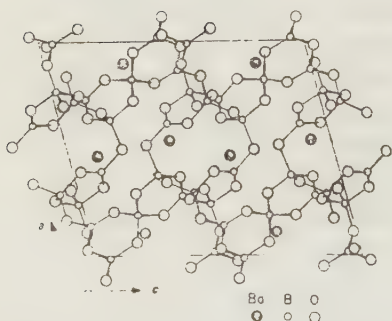


Abb. 21: [24]
Projektion der Struktur des
 $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ längs [010]



Abb. 22: [24] Projektion der
Struktur des $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
längs [100]

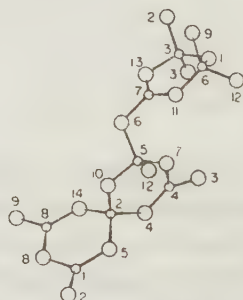


Abb. 23: [24] $[\text{B}_8\text{O}_{14}]^{4-}$ -Bauein-
heit im $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
Triboratgruppe $[\text{B}_3\text{O}_{5,5}]^{2-}$ (oben)
Pentaboratgruppe $[\text{B}_5\text{O}_{8,5}]^{2-}$ (unten)

6. $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [25]

a) RG: $P2_1/b$

GK: $a = 8.68 \text{ \AA}$ $b = 8.56 \text{ \AA}$ $c = 10.78 \text{ \AA}$

$\gamma = 111^\circ$

Punktlagen:

	x	y	z
Ca (1)	0.0252	0.2821	0.0084
Ca (2)	0.4167	0.1391	0.3382
B (1)	0.418	0.262	0.079
B (2)	0.007	0.486	0.252
B (3)	0.757	0.381	0.384
B (4)	0.194	0.310	0.238
B (5)	0.715	0.399	0.155
B (6)	0.288	0.461	0.437
O (1)	0.224	0.307	0.378
O (2)	0.675	0.236	0.464
O (3)	0.362	0.342	0.180
O (4)	0.403	0.099	0.118
O (5)	0.072	0.153	0.200
O (6)	0.654	0.363	0.274
O (7)	0.784	0.035	0.050
O (8)	0.603	0.363	0.056
O (9)	0.920	0.372	0.348
O (10)	0.142	0.447	0.194
O (11)	0.884	0.473	0.134

- b) Die Boratbaueinheit ist die $[\text{B}_6\text{O}_{11}]^{4-}$ - Gruppe. (Abb. 26), diese sind dreidimensional zu einem Netzwerk verknüpft. Das $[\text{B}_6\text{O}_{11}]^{4-}$ Polyanion läßt sich aus 4 $[\text{BO}_2]^-$ - Tetraedern und zwei $[\text{BO}_{1,5}]$ -Dreiecken aufbauen.
- c) Die beiden unabhängigen Ca-Atome sind jeweils von 8 Sauerstoffatomen umgeben, die ein unregelmäßiges Polyeder aufbauen.

Abstände

Calcium - Sauerstoff

Ca(1) - O (9) : 2.32 Å	Ca(2) - O (8) : 2.35 Å
- O (7) : 2.43	- O (6) : 2.36
- O (5) : 2.45	- O(10) : 2.39
- O(10) : 2.45	- O (4) : 2.40
- O (1) : 2.46	- O (3) : 2.42
- O(11) : 2.50	- O (2) : 2.49
- O (2) : 2.70	- O (3) : 2.59
- O(11) : 2.72	- O (1) : 2.60

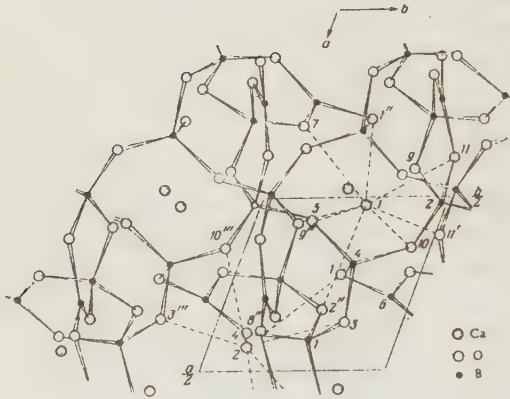


Abb. 24: [25]

Projektion der Struktur des $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ längs c (teilweise)

Durch gestrichelte Linien ist die Umgebung des Ca-Atoms angedeutet.

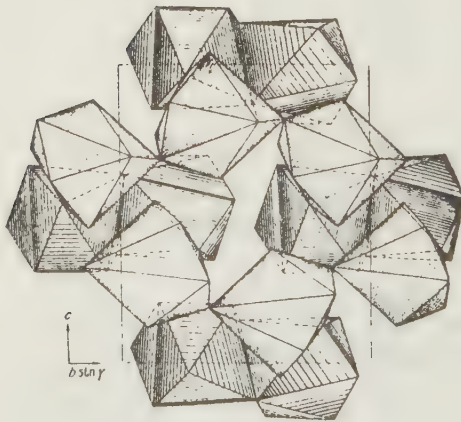


Abb. 25: [25]

Packung der Calcium-Sauerstoff-Polyeder im $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$

Polyeder um das Ca(1) gestreift,

Polyeder um das Ca(2) gepunktet.

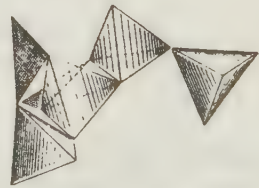


Abb. 26: [25]

Die $[\text{B}_6\text{O}_{11}]^{4-}$ -Boratbaueinheit

7. $\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (I) [26,27,28;23;29]

mit Me = Ca, Sr, Eu

a) Daten: $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (I), Arbeit von MAREZIO (1963) u.a.

RG: Pnca

GK: a = 6.214 Å b = 11.604 Å c = 4.285 Å

Punktlagen:

	x	y	z
Ca	0.2500	0.0000	0.2726
B	0.1258	0.1924	0.8296
O(1)	0.0917	0.0862	0.7268
O(2)	0.1478	0.2078	0.1485

b) Die Boratbaueinheit ist ein $[\text{BO}_2]^{-1}$ - Dreieck. Diese Baueinheiten sind über zwei Ecken zu Ketten zusammengeschlossen, die längs c verlaufen (Abb. 28).

c) Die Metallatome sind von 8 nächsten Sauerstoffnachbarn in Form eines verzerrten Dodekaeders umgeben (Abb. 30)

Abstände Metall-Sauerstoff

	Ca	Eu
O(1)	2x 2.347 Å	2x 2.519 Å
O(1)	2x 2.399	2x 2.553
O(1)	2x 2.727	2x 2.738
O(2)	2x 2.549	2x 2.687

d) $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (I) ist eine der beiden unter Normalbedingungen existierenden Modifikationen des Calcium-Metaborat. Bei den beiden anderen Metaboraten, Strontium und Europium, ist die zweite Modifikation noch nicht nachgewiesen worden.

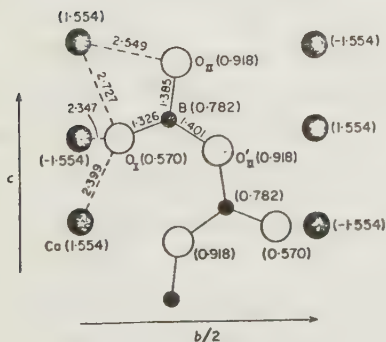


Abb. 27: [28]

Projektion eines Teiles der Struktur des $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (I) längs $[100]$. Höhenangaben in Å gegen eine Ebene bei $x = 0$, Bindungslängen in Å.

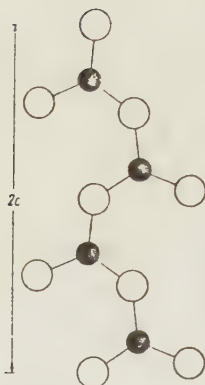


Abb. 28: [27] Teil
der $[\text{BO}_2]^{1-}$ -Kette

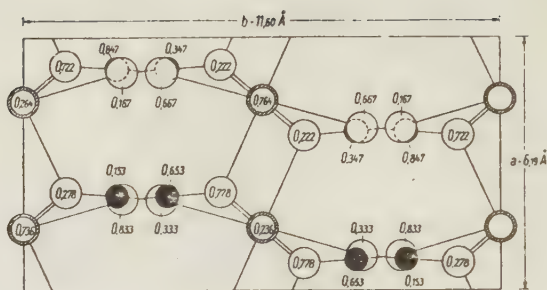


Abb. 29: [27] Projektion der Struktur
längs $[001]$.

Große offene Kreise: Sauerstoffatome
kleine schwarze Kreise: Boratome
gestrichelte Kreise: Calciumatome
Höhenangaben in Teilen der c-Achse

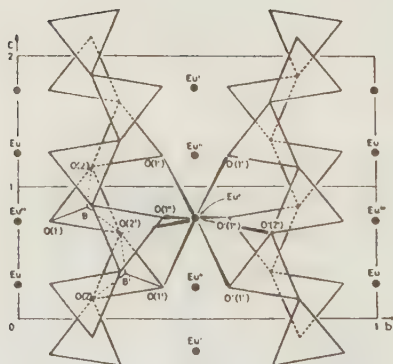


Abb. 30: [29]
Projektion der Struktur des
 $\text{EuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ längs $[100]$

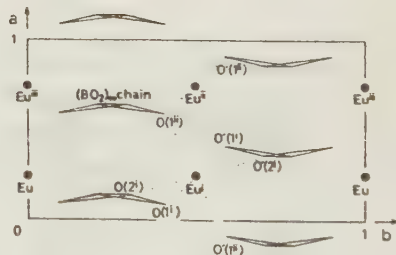


Abb. 31: [29]
Projektion der Struktur des
 $\text{EuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ längs $[001]$

8. $\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (III) [31,32]

mit Me = Ca, Sr

a) Daten: $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (III), Arbeit von MAREZIO u.a. (1969)RG: $\text{Pna}2_1$ GK: $a = 11.380 \text{ \AA}$ $b = 6.382 \text{ \AA}$ $c = 11.304 \text{ \AA}$

Punktlagen:

	x	y	z
Ca(1)	0.07351	0.05043	0.00000
Ca(2)	0.03257	0.65995	0.23386
Ca(3)	0.25309	0.11288	0.27955
B (1)	0.1401	0.2529	0.5390
B (2)	0.2510	0.4193	0.0515
B (3)	0.2131	0.1191	0.7403
B (4)	0.3222	0.1006	0.9442
B (5)	0.4658	0.0183	0.4800
B (6)	0.4748	0.3736	0.2477
O (1)	0.2657	0.1944	0.0459
O (2)	0.2171	0.4704	0.1734
O (3)	0.0717	0.0297	0.2009
O (4)	0.4547	0.1715	0.2567
O (5)	0.2009	0.3750	0.4486
O (6)	0.1456	0.0322	0.5116
O (7)	0.0061	0.3009	0.5305
O (8)	0.1734	0.2946	0.6635
O (9)	0.1069	0.0220	0.2981
O(10)	0.2870	0.2046	0.8336
O(11)	0.4563	0.1370	0.9458
O(12)	0.1504	0.4768	0.9668

- b) Die Boratbaueinheit ist eine $[\text{B}_6\text{O}_{12}]^{6-}$ - Gruppe. (Abb. 33). Diese läßt sich aufbauen aus einem $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ - Ring an den ein $[\text{BO}_2]^{-1}$ Tetraeder, ein $[\text{BO}_{2,5}]^{-2}$ - Dreieck und ein $[\text{BO}_{1,5}]$ - Dreieck angelagert sind, so daß die Baueinheit aus vier Tetraedern und zwei Dreiecken besteht. Die $[\text{B}_6\text{O}_{12}]^{6-}$ - Gruppen sind dreidimensional zu einer Gerüststruktur verknüpft.
- c) Die drei Calciumatome sind von 8 bzw. 10 Sauerstoffatomen umgeben, die unregelmäßige Polyeder aufbauen. (Abb. 34 a-c)

Abstände	Calcium - Sauerstoff
Ca(1) - O (1) : 2.428 Å	Ca(2) - O (2) : 2.518 Å
- O (3) : 2.275	- O (3) : 2.430
- O (5) : 2.860	- O (4) : 2.308
- O (6) : 2.552	- O (7) : 2.354
- O (7) : 2.443	- O (8) : 2.492
- O (9) : 2.321	- O (9) : 2.677
- O(11) : 2.476	- O(10) : 2.360
- O(12) : 2.883	- O(11) : 2.430
Ca(3) - O (1) : 2.696 Å	
- O (2) : 2.611	
- O (3) : 2.309	
- O (4) : 2.339	
- O (5) : 2.609	
- O (6) : 2.940	
- O (8) : 2.559	
- O (9) : 3.066	
- O(10) : 2.715	
- O(12) : 2.538	

- d) Das $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (III) bzw. das $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (III) sind Hochdruck-Modifikationen der jeweiligen Metaborate. Gezüchtet wurde bei 20kbar und 900°C bzw. 15kbar und 600°C.

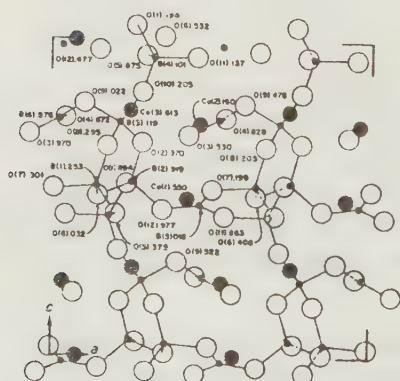


Abb. 32: [31]
Projektion der Struktur des
 $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (III) längs $[010]$.
Höhenangaben in Teilen der
b-Achse

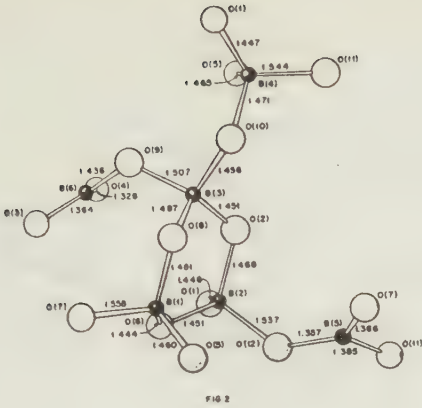


Abb. 33: [31]

Projektion der Baueinheit

[B₆O₁₂]⁶⁻, Bindungslängen in Å

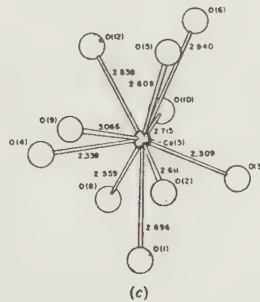
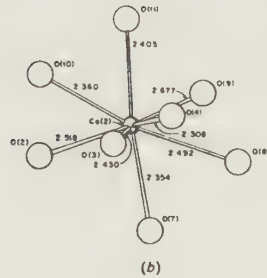
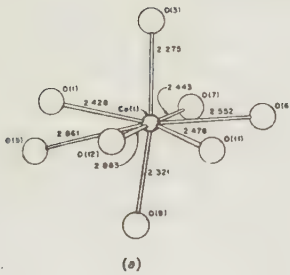


Abb. 34: [31] Sauerstoffpolyeder um

a: Ca(1) b: Ca(2) c: Ca(3)

Abstände in Å

9. $\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (IV) [33; 32]

mit Me = Ca, Sr

a) Daten: $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (IV), Arbeit von MAREZIO u.a. (1969)

RG: Pa3

GK: a = 9.008 Å

Punktlagen:

	x	y	z
Ca(1)	0.00000	0.00000	0.00000
Ca(2)	0.37305	0.37305	0.37305
B	0.1189	0.1901	0.3457
O(1)	0.3336	0.2629	0.1208
O(2)	0.0906	0.2823	0.0064

b) Die Boratbaueinheit ist ein $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ - Ring, der sich aus drei $[\text{BO}_2]^{-1}$ - Tetraedern aufbauen läßt (Abb. 35). Diese Ringe sind zu einem dreidimensionalen Boratgerüst verknüpft.

c) Die beiden Calciumatome besetzen große freie Hohlräume im Anionengerüst (Abb. 36) und haben jeweils 12 Sauerstoffnachbarn. Die Umgebung um das Ca(1) ist derart, daß bei Einbeziehung des Calciumatoms eine Anordnung wie in der kubisch dichtesten Kugelpackung entsteht. Die 12 Sauerstoffnachbarn um das Ca(2) bauen ein unregelmäßiges Polyeder auf, wobei drei Atome einen deutlich größeren Abstand aufweisen, als die restlichen 9 Sauerstoffatome.

Abstände Calcium-Sauerstoff

Ca(1) - O(1) : 6 x 2.785 Å	Ca(2) - O(1) : 3 x 2.438 Å
- O(2) : 6 x 2.671	- O(1) : 3 x 2.598
	- O(2) : 3 x 2.385
	- O(2) : 3 x 3.142

d) Das $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (IV) bzw. das $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (IV) sind die Hochdruckmodifikationen der jeweiligen Metaborate. Gezüchtet wurde bei 30kbar und 900°C bzw. 20kbar und 600°C. Auf die Polymorphie des Calcium-Metaborates sei in dieser Zusammenstellung nicht weiter eingegangen und auf die Arbeit von MAREZIO u.a. [33] verwiesen.

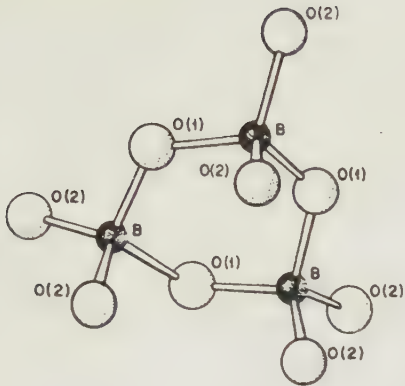


Abb. 35: [33]

Projektion der Baueinheit

$[B_3O_6]^{3-}$ auf die (110)-Ebene

Abb. 36: [33]

Projektion der Struktur des $CaO \cdot B_2O_3$ (IV) längs der c-Achse.

Schwarze Kreise: Ca(1)

weiße Kreise: Ca(2)

Boratome nicht eingezeichnet

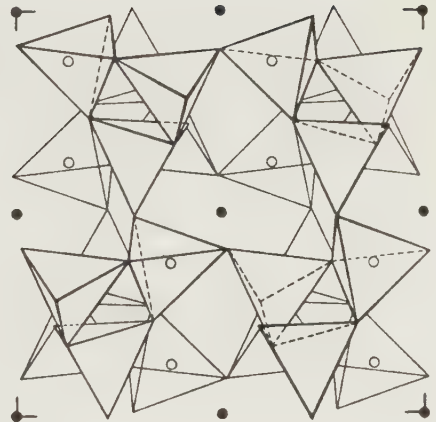
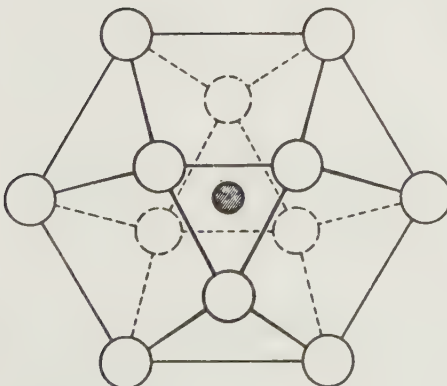


Abb. 37: [33]

Sauerstoffpolyeder um das Calciumatom Ca(1)



10. $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ $[23,30]$

a) RG: $R\bar{3}c$

GK: $a = 7.235 \text{ \AA}$ $c = 39.192 \text{ \AA}$

Punktlagen:

	x	y	z
Ba(1)	0.000	0.000	0.25000
Ba(2)	0.000	0.000	0.34983
B	0.967	0.178	0.03796
O (1)	0.174	0.205	0.04000
O (2)	0.405	0.059	0.03650

- b) Die Boratbaueinheit ist ein isolierter $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ - Ring (Abb. 38), der sich aus drei $[\text{BO}_2]^{-1}$ - Dreiecken zusammensetzen läßt. Die Ringe besitzen dreizählige Symmetrie und sind längs der dreizähligen Achsen gestapelt. (Abb. 39)
- c) Die beiden Bariumatome haben 9 bzw. 6 nächste Sauerstoffnachbarn. Ba(2) mit der Punktsymmetrie 32 ist von O(2) in Form eines trigonalen Prismas umgeben. Ba(1) mit der Punktsymmetrie 3 hat 9 nächste Sauerstoffnachbarn (Abb. 41).

Abstände Barium-Sauerstoff

Ba(1) - O(1) : 3 x 3.08 $\text{\AA}$
 - O(2) : 3 x 2.84
 - O(2) : 3 x 2.73
 Ba(2) - O(2) : 6 x 2.67

- d) Bei dem hier beschriebenen Bariumborat handelt es sich um die "eingefrorene" Hochtemperaturform (Schmelzpunkt $\sim 1095^\circ\text{C}$) des Bariummetaborats. Die Tieftemperaturform ist mehrfach beschrieben, Einkristalluntersuchungen sind jedoch noch nicht veröffentlicht.

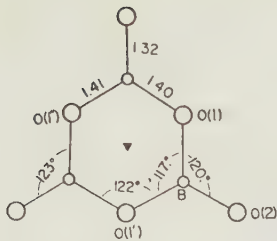


Abb. 38: $[30]$
Der $[B_3O_6]^{3-}$ -Ring, Abstände
in Å

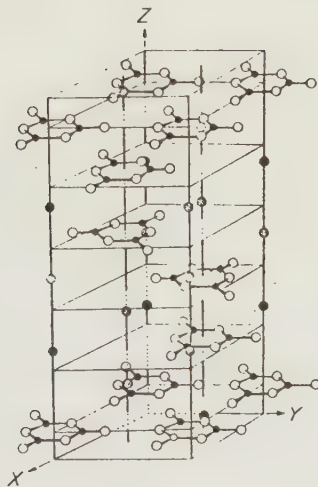


Abb. 39: $[30]$ Dreidimensionale
Darstellung der Elementarzelle
des $BaO \cdot B_2O_3$. Gezeichnet von
 $z = 0$ bis $z = 1/2$. (Einige Atome
sind zur besseren Übersicht weg-
gelassen worden.)

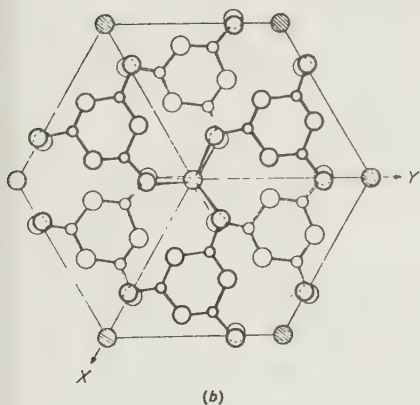
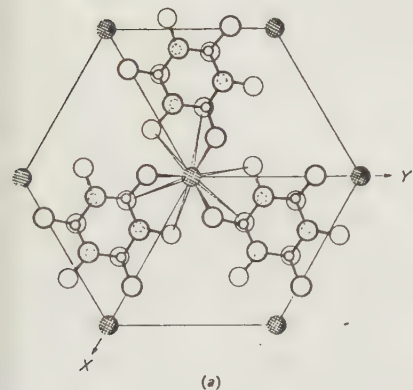


Abb. 40: $[30]$ Teilprojektionen der Strukturen längs $[001]$ zur
Verdeutlichung der Packung der $[B_3O_6]^{3-}$ -Ringe und der Umgebung
der Bariumatome.

a: Schnitt zw. $z = 0,13$ und $z = 0,20$; enthält Ba(1)
b: Schnitt zw. $z = 0,20$ und $z = 0,30$; enthält Ba(2)



Abb. 41: $[30]$ Sauerstoffumge-
bung der Bariumatome;
a: Ba(2), parallel-schraffiert
b: Ba(1), kreuz-schraffiert
Abstände in Å

11. $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (II) [3435]

a) RG: Pccn

GK: $a = 8.38 \text{ \AA}$ $b = 13.82 \text{ \AA}$ $c = 5.006 \text{ \AA}$

Punktlagen:

	x	y	z
Ca	0.386	0.143	0.123
B(1)	0.537	0.139	0.624
B(2)	0.742	0.052	0.365
O(1)	0.391	0.185	0.633
O(2)	0.742	-0.009	0.114
O(3)	0.596	0.112	0.365
O(4)	0.885	0.112	0.378

b) Die Boratbaueinheit ist eine $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ -Gruppe (Abb. 42), die aus einem $[\text{BO}_2]^{-1}$ - Tetraeder und einem $[\text{BO}_2]^{-1}$ - Dreieck besteht. Die Gruppen sind derart längs c verknüpft, daß eine Einereinfachkette aus Tetraedern entsteht, deren Spitzen alternierend über Dreiecke verbunden sind.

c) Die Calciumatome sind von acht Sauerstoffatomen in Form von Dreiecks-Dodekaedern umgeben. Versetzte Paare dieser Polyeder sind zu Säulen längs c verbunden. (Abb. 43)

Abstände Calcium-Sauerstoff

Ca -	O(1) : 2.62 $\text{ \AA}$
-	O(1) : 2.52
-	O(2) : 2.57
-	O(2) : 2.45
-	O(1) : 2.39
-	O(1) : 2.37
-	O(3) : 2.23
-	O(4) : 2.34

d) $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (II) ist die zweite Modifikation des Calcium-Metaborats unter Normalbedingungen. Eine isomorphe Verbindung ist noch nicht bekannt.

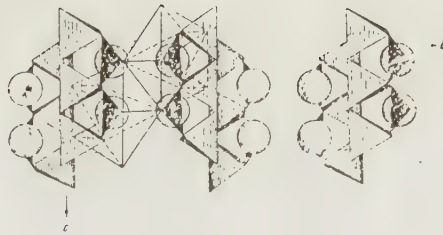


Abb. 42: [35] Projektion der Struktur des $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (II) längs $[100]$, Calciumatome als Kugeln. Zwei verbundene Polyeder sind angedeutet. Zu erkennen sind die Ketten längs c .



Abb. 43: [35] Polyedermodell der Struktur des $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (II) in einer Projektion auf die x - y -Ebene

12. $\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [36]

a) RG: $\overline{\text{I}42\text{d}}$

GK: $a = 11.484 \text{ \AA}$ $c = 5.620 \text{ \AA}$

Punktlagen:

	x	y	z
Cu(1)	0.0000	0.0000	0.5000
Cu(2)	0.0815	0.2500	0.1250
B (1)	0.1838	0.1484	0.6992
B (2)	-0.0011	0.2500	0.6250
O (1)	0.1590	0.0708	0.4981
O (2)	0.2528	0.2500	0.6250
O (3)	0.2500	0.0825	0.8750
O (4)	0.0745	0.1890	0.7956

- b) Die Boratbaueinheit ist ein $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ - Ring, der sich aus drei $[\text{BO}_2]^{-1}$ - Tetraedern aufbauen läßt. (Abb. 45) Diese Boratringe sind dreidimensional zu einem Anionengerüst verknüpft.
- c) Die beiden Kupferatome besetzen Kanäle, die durch das Boratgerüst aufgebaut werden. (Abb. 46) Ihre nächste Sauerstoffumgebung ist quadratisch planar. Nimmt man jedoch beim Cu(2) die zweitnächsten Sauerstoffnachbarn hinzu, so erhält man ein Oktaeder, das aber deutlich verzerrt ist. Diese Verzerrung ist durch den JAHN-TELLER-Effekt zu erklären. (Abb. 47 b) Ähnliche Ergebnisse im Bezug auf die Verzerrung werden beim CuO beobachtet.

Abstände Kupfer-Sauerstoff

$\text{Cu}(1) - \text{O}(1) : 4 \times 1.999 \text{ \AA}$

$\text{Cu}(2) - \text{O}(2) : 1.902 \text{ \AA}$

$- \text{O}(3) : 1.886$

$- \text{O}(4) : 2 \times 1.980$

$- \text{O}(1) : 2 \times 3.069$

- d) Eine ähnliche Boratbaueinheit wie im Kupfer-Metaborat liegt beim $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (IV) 9 vor, jedoch ist die Anordnung der $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ - Ringe anders.

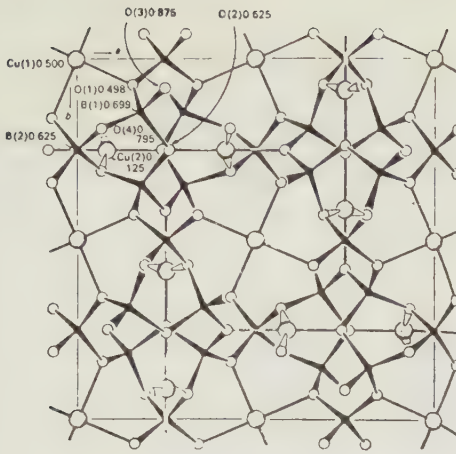


Abb. 44: [36] Projektion der Elementarzelle des $\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ längs $[001]$; Höhenangaben in Teilen der c-Achse

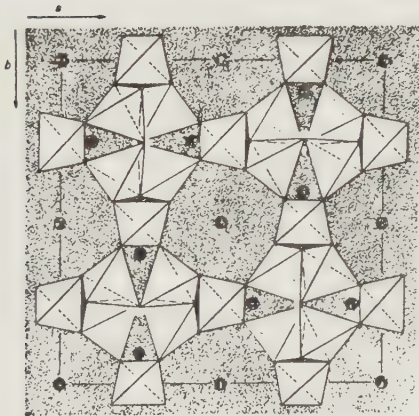


Abb. 46: [36] Struktur des $\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ gezeichnet sind die Bor-Sauerstoff-Tetraeder (ohne Bor-Lagen) sowie die Cu-Atome (schwarze Kreise). Die Kupferatome befinden sich in Kanälen, die durch das Boratgerüst aufgebaut werden.

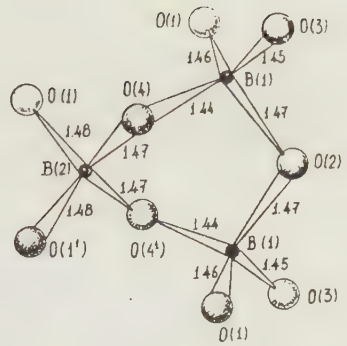


Abb. 45: [36] Der $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ -Ring Bindungslängen in Å

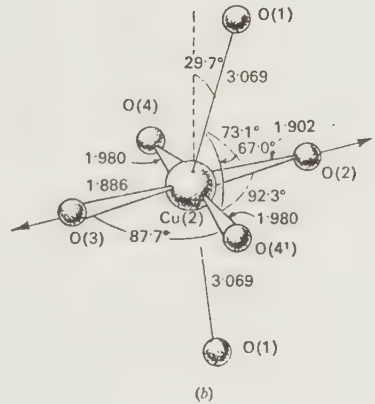
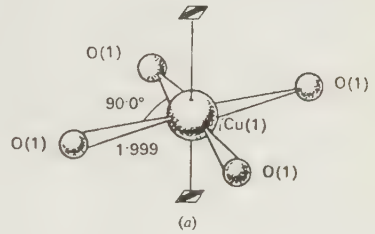


Abb. 47: [36] Sauerstoff-Umgebung der Cu-Atome. a: Cu(1); b: Cu(2); hier zu erkennen die verzerrte oktaedrische Umgebung.

13. $6\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ [37]

a = RG: $\bar{P} \bar{1}$

GK: a = 6.833 Å b = 7.010 Å c = 11.125 Å
 $\alpha = 85.89^\circ$ $\beta = 102.00^\circ$ $\gamma = 119.56^\circ$

Punktlagen:

	x	y	z
Pb (1)	0.4831	0.1405	0.3022
Pb (2)	-0.2069	0.7618	0.4096
Pb (3)	0.4886	0.7326	0.0615
B (1)	0.2992	0.4694	0.2976
B (2)	0.0090	0.5657	0.2026
B (3)	-0.1059	0.1629	0.2417
B (4)	0.1873	0.6661	0.4262
B (5)	0.0940	0.8737	0.0563
O (1)	-0.1679	0.3211	0.2021
O (2)	-0.2780	-0.0447	0.2354
O (3)	0.1187	0.2324	0.2944
O (4)	0.5121	0.4806	0.2888
O (5)	0.3257	0.5683	0.4196
O (6)	0.2254	0.7804	0.5329
O (7)	0.0321	0.6627	0.3234
O (8)	0.2273	0.5786	0.1981
O (9)	-0.0590	0.6795	0.1080
O (10)	0.3042	0.9347	0.0540
O (11)	0.0000	0.0000	0.0000

- b) Die Boratbaueinheit ist eine isolierte $[\text{B}_{10}\text{O}_{21}]^{12-}$ - Gruppe.
 (Abb. 48) Diese läßt sich aufbauen aus zwei Diboratgruppen $[\text{B}_4\text{O}_{8,5}]^{5-}$ die über zwei $[\text{BO}_2]^{1-}$ - Dreiecke miteinander verknüpft sind.
- c) Die Bleiatome sind von 6 bzw. 7 Sauerstoffatomen umgeben, die unregelmäßige Polyeder aufbauen. Bei der Betrachtung der Blei-Sauerstoff-Umgebungen fällt auf, daß diejenigen Sauerstoffatome die nur an ein Boratom gebunden sind, deutlich kürzere Abstände von den Bleiatomen haben als die übrigen. Eine Ausnahme machen die Sauerstoffatome O (7) und O (8), wobei O (8) zu zwei Bor-Sauerstoff-Tetraedern gehört.

Die sehr kurzen Abstände von 2.23 Å bis 2.55 Å deuten daraufhin, daß im Hexa-Blei-Pentaborat schon deutlich kovalente Bindungsanteile beigemischt sind, da für ionische Bindungen ein Blei-Sauerstoff-Abstand von 2.60 Å angenommen wird.

Abstände Blei-Sauerstoff

Pb(1) - O (6) : 2.28 Å	Pb(2) - O (4) : 2.23 Å	Pb(3) - O(10) : 2.30 Å
- O (4) : 2.29	- O (2) : 2.39	- O (2) : 2.33
- O (1) : 2.55	- O (7) : 2.44	- O (8) : 2.38
- O (2) : 2.76	- O (5) : 2.79	- O(10) : 2.48
- O (3) : 2.85	- O (5) : 2.81	- O (4) : 3.00
- O(10) : 2.94	- O (6) : 2.93	- O (1) : 3.19
		- O (9) : 3.26

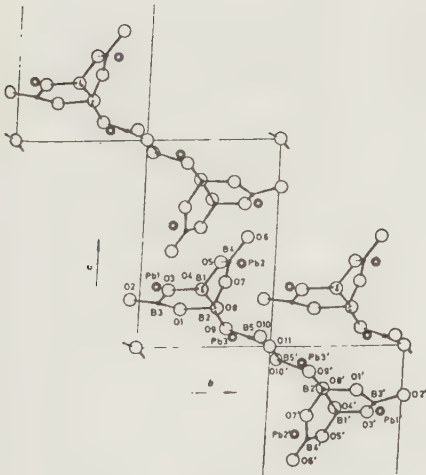


Abb. 48: [37]
Struktur des $6\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$,
Projektion längs a.
Deutlich zu erkennen die
 $[\text{B}_{10}\text{O}_{21}]^{12-}$ -Baueinheiten

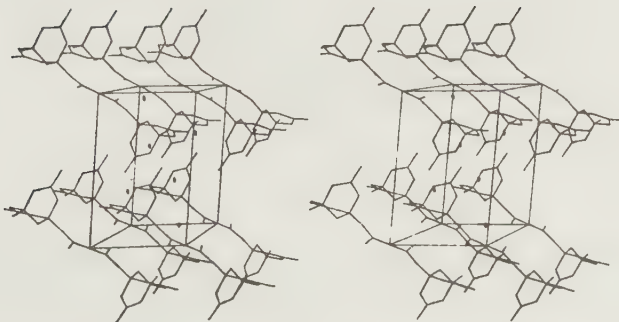


Abb. 49: [37] Stereographisches Abbildungspaar, das die Packung in der Struktur zeigt. Gezeichnet sind die Bor-Sauerstoff-Verbindungen und die Bleiatome.

14. $4\text{MeO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [38;39]

mit Me = Zn, Hg

a) Daten: $4\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, Arbeit von SMITH u.a. (1964)

RG: $\text{I}\bar{4}3\text{m}$

GK: a = 7.48 Å

Punktlagen:

	x	y	z
Zn	0.155	0.155	0.155
B	0.250	0.500	0.000
O(1)	0.000	0.000	0.000
O(2)	0.135	0.135	0.400

- b) Die Boratbaueinheit ist ein $[\text{BO}_2]^{-1}$ - Tetraeder. Die $[\text{BO}_2]^{-1}$ Tetraeder lagern sich zu $[\text{B}_6\text{O}_{12}]^{6-}$ - Ringen zusammen. (Abb. 50) Im Zink-Metaborat sind diese $[\text{B}_6\text{O}_{12}]^{6-}$ - Ringe zu einem dreidimensionalen Anionengerüst verknüpft. (Abb. 51)
- c) Die Zinkatome sind tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben wobei jeweils ein Viertel der Sauerstoffatome nicht dem Anionengerüst angehört.

Abstände Zink - Sauerstoff

Zn - O(1) : 2.01 Å

- O(2) : 3 x 1.84

- d) Die Isomorphie von Hg-Metaborat und Zink-Metaborat ist nur vermutet. Strukturisotyp zum $4\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ist der Sodalit, $\text{Na}_4 \text{Si}_3 \text{Al}_3 \text{O}_{12} \text{Cl}$, bei dem das Anionengerüst durch $[\text{Si}_3 \text{Al}_3 \text{O}_{12}]^{3-}$ - Gruppen aufgebaut wird.

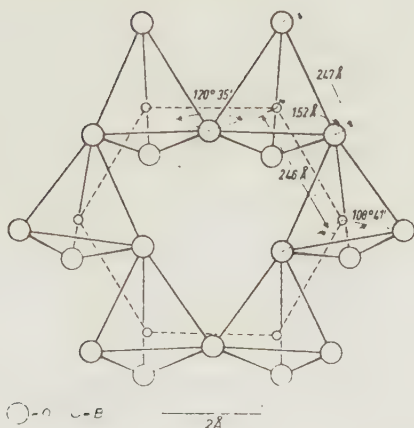


Abb. 50: [38] Der $[\text{B}_6\text{O}_{12}]^{6-}$ -Ring zeigt die tetraedrische Koordination der Boratome.

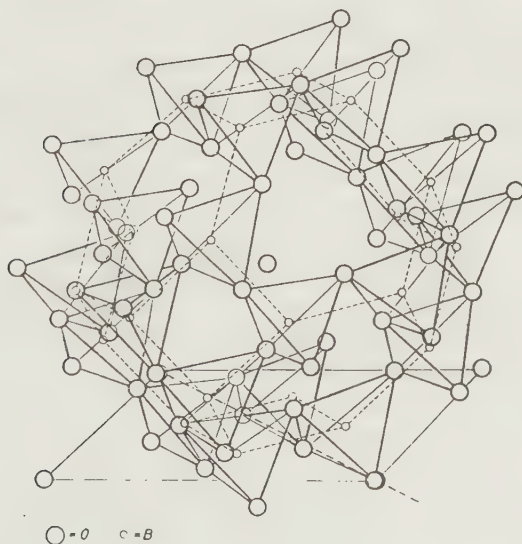


Abb. 51: [38] Aufbau des Anionengerüstes im $4\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ aus $[\text{B}_6\text{O}_{12}]^{6-}$ -Ringen und "freien" Sauerstoffionen (teilweise)

15. $2\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [41,41;42,43;44]

mit Me = Co, Mg, Mn, Fe, Cd

a) Daten: $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, Arbeit von BLOCK u.a. (1959)

RG: $\text{P}\bar{1}$

GK: $a = 3.11 \text{ \AA}$ $b = 6.18 \text{ \AA}$ $c = 9.21 \text{ \AA}$
 $\alpha = 104.32^\circ$ $\beta = 90.40^\circ$ $\gamma = 92.12^\circ$

Punktlagen:

	x	y	z
Mg(1)	0.7264	0.2105	0.3562
Mg(2)	0.2345	0.3724	0.1026
B (1)	0.6997	0.6836	0.3538
B (2)	0.3392	0.8814	0.1708
O (1)	0.2631	0.6972	0.0511
O (2)	0.2263	0.0931	0.1784
O (3)	0.7376	0.4782	0.2595
O (4)	0.5604	0.8633	0.2995
O (5)	0.7709	0.7224	0.5077

b) Die Boratbaueinheit ist eine isolierte $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ - Gruppe (Abb. 53), die sich aus zwei $[\text{BO}_{2,5}]^{2-}$ - Dreiecken zusammensetzen läßt.

c) Die beiden Metallatome sind jeweils von sechs Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben.

	Abstände		Metall-Sauerstoff	
	Mg(1)	Co(1)	Mg(2)	Co(2)
O(1)			2.17 $\text{\AA}$	2.12 $\text{\AA}$
O(2)	2.22 $\text{\AA}$	2.13 $\text{\AA}$	2.02 $\text{\AA}$	2.02 $\text{\AA}$
O(3)	2.06	2.02	2.09	2.00
O(4)	2.12	2.20		
O(5)	1.99	2.14		
O(1)			2.05	2.02
O(1)			2.10	2.13
O(2)	2.27	2.22		
O(3)			2.13	2.12
O(5)	1.96	2.01		

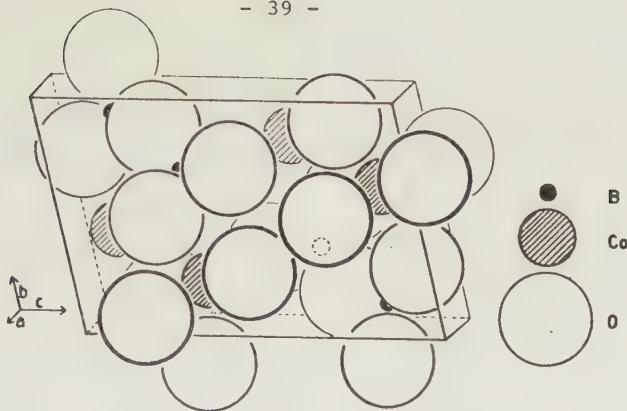


Abb. 52: [40] Struktur des $2\text{Co} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

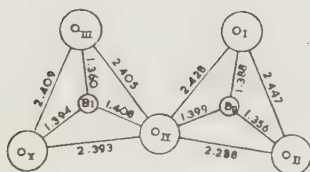


Abb. 53: [43]
Projektion der Pyroborat-Gruppe
Abstände in Å

d) Einige gesonderte Bemerkungen sind nötig zur Struktur des $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ wie sie in der Arbeit von TAKEUCHI (1952) [42] beschrieben ist.

$\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ in $\text{P2}_1/\text{a}$ [42]

a) RG: $\text{P2}_1/\text{a}$

GK: $a = 12.10 \text{ Å}$ $b = 3.12 \text{ Å}$ $c = 9.36 \text{ Å}$
 $\beta = 104,33^\circ$

Punktlagen:

	x	y	z
Mg (1)	0.147	0.31	0.135
Mg (2)	0.061	0.75	0.412
B (1)	0.298	0.71	0.321
B (2)	0.408	0.35	0.146
O (1)	0.187	0.81	0.320
O (2)	0.390	0.80	0.438
O (3)	0.315	0.50	0.199
O (4)	0.006	0.25	0.245
O (5)	0.387	0.31	0.000

- b) Die Boratbaueinheit ist ebenfalls eine isolierte $[B_2O_5]^{4-}$ - Gruppe.
- c) Die Umgebung des Magnesiumatoms in gleicher Weise von sechs Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten Oktaeders gebildet.

Abstände	Magnesium-Sauerstoff
Mg(1) - O(3) : 2.09 Å	Mg(2) - O(1) : 1.95 Å
- O(4) : 2.19	- O(2) : 2.43
- O(1) : 2.29	- O(4) : 2.19
- O(1) : 2.29	- O(4) : 2.19
- O(5) : 2.03	- O(2) : 1.96
- O(5) : 2.03	- O(2) : 2.19

- d) TAKEUCHI (1952) spricht in seiner Arbeit von einem Polymorphismus des Magnesiumpyroborats. Gleichzeitig wird jedoch ein Verzwillingungsmechanismus angegeben, durch den die beiden Strukturen ineinander überführt werden können. (Abb. 55) Im weiteren wird folgende Transformationsmatrix

$$\begin{pmatrix} \bar{2}/57 & 1/2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ \bar{1}/57 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

angegeben. Durch sie werden die an einem natürlichen Magnesiumboratkristall beobachteten Atomlagen in die des synthetischen triklinen Pyroborats überführt.

Wertvoll für eine eventuell vorzunehmende kristallchemische Betrachtung der Pyroborate ist die Bemerkung von TAKEUCHI, daß bei der angegebenen sehr kurzen b-Gitterkonstante nur eine dichtest gepackte Sauerstofflage parallel zur (010)-Ebene vorhanden sein kann. Um im weiteren den sehr starken Reflex $(60\bar{2})$ zu erklären, muß zu der in Abb. 56 eingezeichneten Elementarzelle mit den folgenden Parametern $a = 13.94 \text{ Å}$ $b = 2.66 \text{ Å}$ $c = 9.12 \text{ Å}$ $\beta = 110^\circ$ übergegangen werden.

Bemerkungen zur Arbeit von TAKEUCHI

Im Vergleich zur Arbeit über Cobaltpyroborat in $P\bar{1}$ von BERGER (1950) sind die von TAKEUCHI angegebenen Daten nicht sehr präzise. Sie könnten auch den Schluß zulassen, daß die Parameter des Magnesiumborats in $P2_1/a$ an einem Zwilling beobachtet wurden.

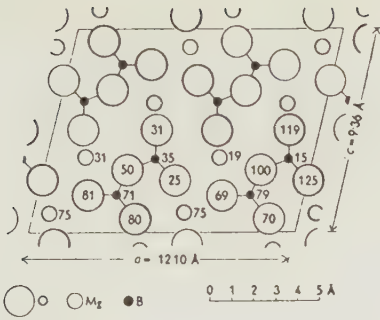


Abb. 54: [42]

Struktur des $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (in $P2_1/a$) in einer Projektion auf (010), Höhenangaben in Teilen von $b \cdot 100$. Eingezeichnet sind die B-O-Bindungen.

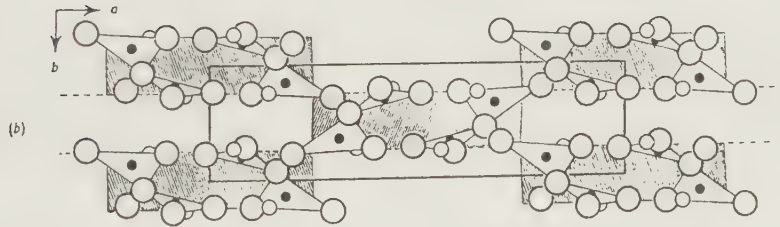
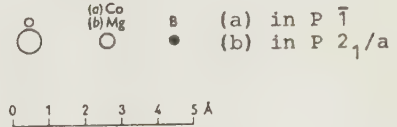
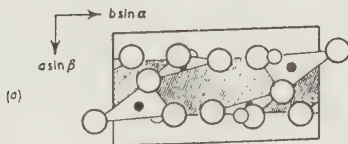


Abb. 55: [42] Zusammenhang zwischen den Strukturen der beiden Pyroborate, beide in einer Projektion senkrecht zur c-Achse. Eingezeichnet sind die $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ -Gruppen. Die korrespondierenden Teile der beiden Strukturen sind schraffiert. Die gestrichelten Linien zeigen die Gleitspiegelebenen a in $0 \frac{1}{4} 0$ und $0 \frac{3}{4} 0$.

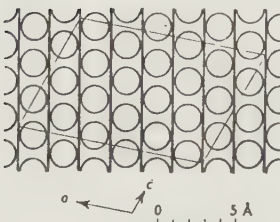


Abb. 56: [42] Eine Schicht einer hexagonal dichtesten Kugellage von Sauerstoffatomen. Die a- und c-Achse sind so gewählt, daß der Reflex $(60\bar{2})$ möglichst stark ist, die dritte Achse steht senkrecht auf der Schicht. Die Spuren der Ebenen $(60\bar{2})$ sind als System paralleler Linien gezeichnet.

16. $2\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [45;46]

mit Me = Sr, Ca

a) Daten: $2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, Arbeit von BARTL u. SCHUCKMANN (1966)

RG: $\text{P2}_1/\text{a}$

GK: $a = 11.85 \text{ \AA}$ $b = 5.35 \text{ \AA}$ $c = 7.71 \text{ \AA}$

$\beta = 92.6^\circ$

Punktlagen:

	x	y	z
Sr (1)	0.1323	0.0519	0.3823
Sr (2)	0.3399	0.5921	0.1232
B (1)	0.593	-0.07	0.161
B (2)	0.415	0.05	0.337
O (1)	0.635	-0.297	0.112
O (2)	0.650	0.155	0.141
O (3)	0.496	-0.101	0.244
O (4)	0.430	0.301	0.356
O (5)	0.331	-0.094	0.402

- b) Die Boratbaueinheit ist die $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ - Gruppe, die in dieser Struktur als isolierte Polyanionen vorliegen. Die $[\text{B}_2\text{O}_5]^-$ - Gruppe wird aus zwei $[\text{BO}_2,5]^-$ - Dreiecken aufgebaut, denen ein Sauerstoffatom gemeinsam ist. Der B-O-B-Winkel beträgt $\sim 140^\circ$.
- c) Die beiden Strontium-Atome haben 6 bzw. 7 Sauerstoffnachbarn, die deutlich verzerrte, aber noch erkennbare Oktaeder bilden.

Abstände	Strontium-Sauerstoff
Sr (1) - O (1) : 2.49 $\text{\AA}$	Sr (2) - O (1) : 2.43 $\text{\AA}$
- O (2) : 2.44	- O (1) : 2.65
- O (4) : 2.52	- O (2) : 2.46
- O (4) : 2.57	- O (2) : 2.62
- O (5) : 2.54	- O (3) : 2.60
- O (5) : 2.48	- O (4) : 2.56
	- O (5) : 2.73

17. $3\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [47,48;49;50]

mit Me = Mg, Mn, Co, Ni

a) Daten: $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, Arbeit von PARDO u.a. (1974)

RG: Pnnm

GK: a = 5.396 Å b = 4.459 Å c = 8.297 Å

Punktlagen:

	x	y	z
Ni(1)	0.0000	0.0000	0.0000
Ni(2)	0.0000	0.5000	0.3154
B	0.2555	0.5480	0.0000
O (1)	0.3254	0.2464	0.0000
O (2)	0.2015	0.7002	0.1402

b) Die Boratbaueinheit ist eine isolierte $[\text{BO}_3]^{3-}$ - Gruppe.

c) Die Metallatome sind oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die Oktaeder sind kantenverknüpft, so daß ein dreidimensionales Netzwerk von MeO_6 -Gruppen entsteht.

Abstände Me-O im $3\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 17

	Ni(1)	Mg(1)	Mn(1)
O(1) 2 x	2.071	2.063	2.02
O(2) 4 x	2.079	2.108	2.17

	Ni(2)	Mg(2)	Mn(2)
O(1) 2 x	2.106	2.146	2.19
O(2) 2 x	2.125	2.164	2.20
O(2) 2 x	2.076	2.047	2.28

d) SADANANGA (1948) gibt an, daß sich diese Struktur als verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung beschreiben läßt. Sie ist der Olivinstruktur nahe verwandt. Diese Tatsachen werden in Abschnitt III noch näher erörtert.

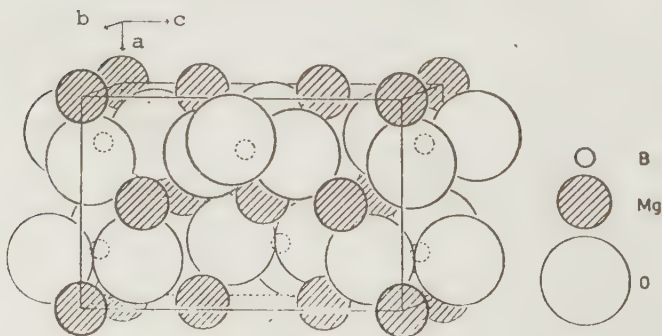
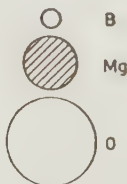


Abb. 60: [47]
Elementarzelle des
 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$



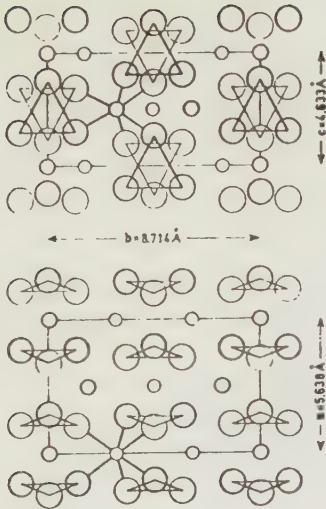


Abb. 61: [49]

Projektion der Elementarzelle
des $3\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
oben: längs $[100]$
unten: längs $[010]$

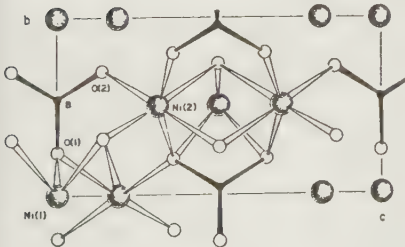


Abb. 63: [50]

Projektion der Elementarzelle
des $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ längs $[100]$

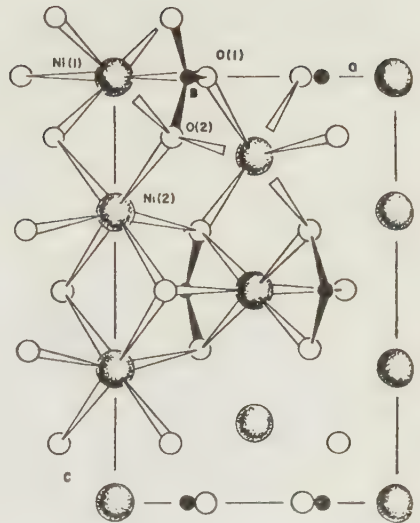


Abb. 62: [50]

Projektion der Elementarzelle
des $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ längs $[010]$

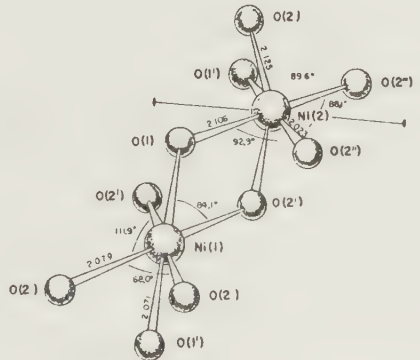


Abb. 64: [50]

Bindungswinkel und Bindungs-
längen an den beiden NiO_6 -Okta-
edern; Ni(1) liegt auf einem
Symmetriezentrum, Ni(2) auf
einer zweizähligen Achse

18. $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [51,52]

a) RG: I2/c (möglicherweise auch Ic)

GK: $a = 23.406 \text{ \AA}$ $b = 5.048 \text{ \AA}$ $c = 8.381 \text{ \AA}$
 $\beta = 97.53^\circ$

Punktlagen (in I2/c)

	x	y	z
Zn(1)	0.0495	0.8291	0.3746
Zn(2)	0.1275	0.6841	0.7488
Zn(3)	0.2095	0.6921	0.4992
B (1)	0.0660	0.3213	0.5320
B (2)	0.1870	0.1835	0.6683
O (1)	0.0363	0.2018	0.6362
O (2)	0.0820	0.5885	0.5408
O (3)	0.0798	0.1874	0.4001
O (4)	0.1843	0.9117	0.6632
O (5)	0.2149	0.3132	0.5537
O (6)	0.1633	0.6783	0.2847

b) Die Boratbaueinheit ist ein isoliertes $[\text{BO}_3]^{3-}$ - Dreieck.

c) Alle drei Zink-Atome sind tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben; die Tetraeder sind teilweise eckenverknüpft, teilweise kantenverknüpft, sie bilden Bänder.

Abstände Zink-Sauerstoff

	Zn(1)	Zn(2)	Zn(3)
O(1)	2x 1.95	-	-
O(2)	1.93	1.98	-
O(3)	1.95	1.91	-
O(4)	-	1.96	1.92
O(5)	-	-	2x 1.97
O(6)	-	2.02	1.97

d) GARCIA - BLANCO u. FAYOS (1968) lösten die Struktur in der RG I2/c und verfeinerten sie in Ic bis zu einem R-Wert von 13,2%. Sowohl die $[\text{BO}_3]^{3-}$ - Gruppen wie auch die ZnO_4 - Tetraeder wiesen jedoch große Verzerrungen auf. BAUR u. TILLMANN (1970) zeigten unter der Verwendung der Daten

von GARCIA-BLANCO u. FAYOS, daß sich die Struktur auch in I2/c bis zu einem R-Wert von 13,3% verfeinern läßt. Für die Richtigkeit der Angaben von BAUR u. TILLMANNs spricht, daß die Bindungslängen und Winkel der Polyeder wesentlich besser mit bisher bekannten Daten übereinstimmen. Aus kristallchemischer Sicht wird auf diese Struktur noch in Abschnitt III eingegangen.

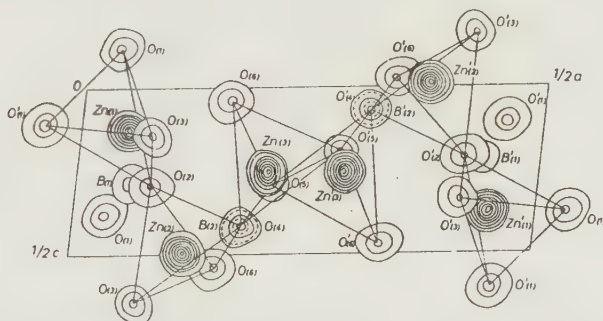


Abb. 65: [5] Verteilungsdiagramm der dreidimensionalen Elektronendichtefunktion (eingezeichnet die ZnO_4 -Tetraeder)

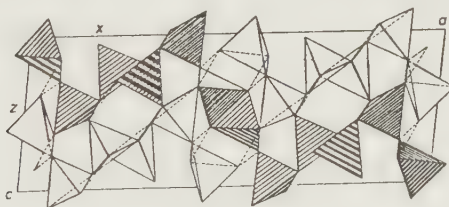


Abb. 66: [51] Polyedermodell des $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
(Projektion in die a-c-Ebene)

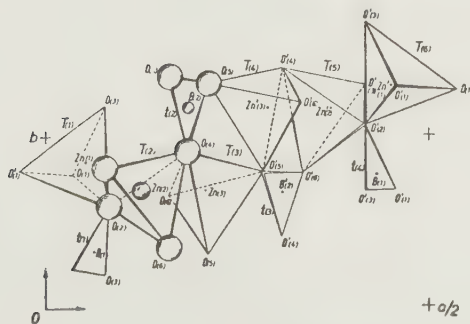


Abb. 67: $[5\bar{1}]$ Asymmetrische Einheit der Struktur des $3ZnO \cdot B_2O_3$ in einer Projektion längs $[00\bar{1}]$

19. $3\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [53,54;17]

mit Me = Ca, Hg

a) Daten: $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, Arbeit von VEGAS u.a. (1975)

RG: $R\bar{3}c$

GK: $a = 8.6377 \text{ \AA}$ $c = 11.849 \text{ \AA}$

Punktlagen:

	x	y	z
Ca	0.35814	0.00000	0.25000
B	0.00000	0.00000	0.11761
O	0.16624	0.01297	0.11496

b) Die Boratbaueinheit ist ein isoliertes $[\text{BO}_3]^{3-}$ - Dreieck, SCHUCKMANN (1969) u. VEGAS u.a. geben übereinstimmend an, daß das Bor-Atom um $0.03 \text{ \AA}$ aus der Ebene der Sauerstoffatome herausgehoben ist.

c) Das Ca^{2+} - Ion ist von 8 Sauerstoffionen umgeben, die ein verzerrtes Antiprisma bilden.

Abstände Calcium-Sauerstoff

Ca - O : 2 x $2.440 \text{ \AA}$
 : 2 x 2.431
 : 2 x 2.347
 : 2 x 2.732

d) Die Isomorphie zwischen Ca-Borat und Hg-Borat ist nur vermutet.

Auf diese Struktur wird im Abschnitt III noch näher eingegangen.

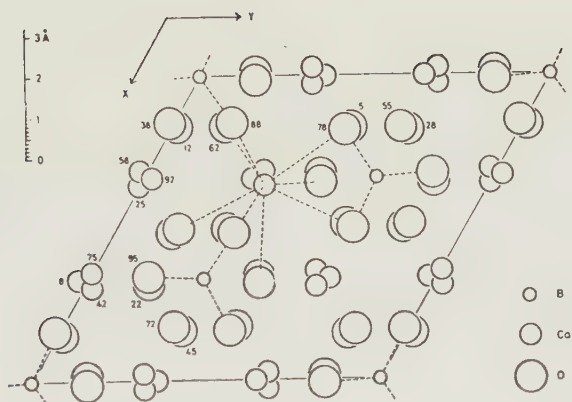


Abb. 68: [53]

Projektion der Struktur des $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
nach $[001]$, Höhenangaben in $c/100$

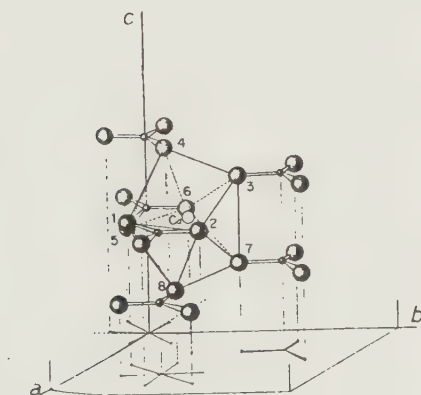


Abb. 69: [54]

Atomanordnung im $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (teilweise)
zu erkennen: die $[\text{BO}_3]^{3-}$ -Gruppen und das
verzernte Antiprisma der Sauerstoffatome
um das Calcium.

II.B. Strukturbestimmung an wasserfreien oder nahezu wasserfreien Boraten mit schweren Me^{2+} -Ionen

1. Einleitende Vorbemerkungen zur Strukturbestimmung

Alle untersuchten Einkristalle wurden von Herrn Prof. Dr. H.J. KUZEL und seinen Mitarbeitern am Lehrstuhl für Mineralogie gezüchtet. Soweit es für diese Arbeit notwendig ist, sollen einige der dabei gewonnenen Ergebnisse aus einer privaten Mitteilung von Herrn Prof. Dr. KUZEL (1979) [55] kurz referiert werden.

Die für die Strukturbestimmungen notwendigen Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, auf einem automatischen Vier - Kreis - Diffraktometer (Fabrikat HILGER u. WATTS) am Institut für Angewandte Physik, Lehrstuhl für Kristallographie durchgeführt. Weiterhin stand dort für die anschließenden Rechnungen eine Datenverarbeitungsanlage PDP 11/45 der Fa. DIGITAL zur Verfügung. Verwendet wurden die am gleichen Lehrstuhl entwickelten Programmsysteme CRYSTAN (BURZLAFF, H.; BÖHME, R. und GOMM, M.) (1977) [56] und CRYSTAN IIB (BÖHME, R.) (1979) [57].

2.1. Die Struktur des $5\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, fehlt zu einem systematischen Überblick über die Erdalkaliborate der Zusammensetzung $2\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ lediglich das $2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Ob diese Verbindung existiert oder nicht, ist auf Grund der bisher vorliegenden Arbeiten nicht zu entscheiden. GUERTELLER (1904) [58] behauptet, die Verbindung " $2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ " synthetisiert zu haben. LEVIN und MC. MURDIE (1949) [59] verneinen nach ihren Untersuchungen im System $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ die Existenz dieser Verbindung. HÜBNER (1969) [60] hat an von ihm dargestellten " $2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ " die Zellparameter und eine mögliche Raumgruppe bestimmt. Diese Angaben basieren jedoch auf Pulverdaten. THOMAS (1978) [61] versuchte im Rahmen seiner Diplomarbeit das Bariumborat nach der von HÜBNER angegebenen Vorschrift zu synthetisieren. Die von dem erhaltenen Kristallaggregat - einem "Schmelzkuchen" gleich - angefertigten Pulverdiagramme zeigten deutliche Abweichungen gegenüber den von HÜBNER veröffentlichten Daten. Deshalb kam nach weiteren Über-

legungen THOMAS zu dem Schluß, daß zumindest die publizierten Gitterkonstanten falsch seien müssen. Aufschluß darüber, welche chemische Zusammensetzung die als " $2\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_3$ " gezüchtete Substanz tatsächlich hat, konnten nur Einkristalluntersuchungen liefern. Einer der "Schmelzkuchen" war so beschaffen, daß unter dem Mikroskop einkristalline Teilbereiche von röntgenbarer Größe herauspräpariert werden konnten. Weitere Gründe dafür, eine Röntgenstrukturanalyse an diesen Kristallen vorzunehmen, waren zum einen, daß THOMAS eine Phase der Zusammensetzung " $\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ " synthetisiert hatte, zum anderen waren durch Hydrothermal-synthese Einkristalle der vermuteten Zusammensetzung " $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ " dargestellt worden. Auf beide Substanzen wird noch eingegangen. Möglicherweise ließen sich nach Klärung der Strukturen Zusammenhänge zwischen $2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; " $\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ "; " $2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ " und " $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ " herstellen.

Erste Daten lieferten Röntgenaufnahmen an einem Einkristallbruchstück, das wegen geringfügiger Hygroskopie in Schellack eingebettet werden mußte. Die Raumgruppe wurde zu $P6_122$ bestimmt mit den Gitterkonstanten $a = 9.594 \text{ \AA}$ und $c = 22.902 \text{ \AA}$. Die Datensammlung für eine Strukturanalyse wurde mit Hilfe eines automatischen Einkristalldiffraktometers Fabrikat SYNTEX am MAX-PLANCK-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart vorgenommen.

Gemessen wurden mit monochromatischer $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung je zwei symmetrisch unabhängige Reflexe von 0° bis 25° . Die Absorption wurde über einen sogenannten ω -Scan korrigiert. Für die folgenden Rechnungen standen nach einer Mittelung in der Laueklasse $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 712 unabhängige F-Werte zur Verfügung.

Die Normalisierung der Strukturaktoren zeigte, daß für das Bariumborat eine Überstruktur angenommen werden muß, da die stärksten E-Werte wie folgt verteilt waren:

23	E-Werte ≥ 2.0	davon	22	$l=2n$	1	$l=2n+1$
64	E-Werte ≥ 1.6	davon	56	$l=2n$	8	$l=2n+1$

Man hat im wesentlichen Reflexe mit $l=2n$, so daß für die E-Map folgende Beziehung gelten muß:

 Gedankt sei an dieser Stelle Herrn Dr. PETERS, Stuttgart für die Durchführung der Messung.

$$f(\underline{x}) \approx 1/2 [f(\underline{x}) + f(\underline{x} + 0 \ 0 \ 1/2)] = \sum_{l=2n} F(\underline{h}) e^{2\pi i (\underline{h} \cdot \underline{x})}$$

Dies bedeutet, daß das Bild der Struktur mit z und $z + 1/2$ erscheinen muß. Die Bariumlagen sind demnach unter den etwa gleich hohen Maxima der Dichtefunktion zu suchen. Zu bemerken sei noch, daß weder die Filmaufnahmen noch die gemittelten Intensitäten Überstruktureffekte zeigten.

Die beste Lösung nach Durchlaufen des Programmteils "Strukturbestimmung mit direkten Methoden" lieferte eine E-Map mit 6 Maxima (Tabelle 2)

Nr.	x	y	z	Höhe (norm.)	besetzte Punktlage
1	0.3013	0.6026	0.2500	100	x 2x 1/4
2	0.3013	0.6026	0.7500	100	x 2x 1/4+1/2
3	0.2055	0.0000	0.0000	50	x 0 0
4	0.2055	0.0000	0.5000	50	x 0 0 +1/2
5	0.2952	0.3091	0.4628	50	x y z
6	0.2952	0.3091	0.9628	50	x y z +1/2
7	0.6016	0.2039	0.0000	11	- - - -
:					

Wie zu erwarten sind Ba-Lagen in z und $z + 1/2$ zu erkennen, an denen auffällt, daß die Maxima 1 und 2 doppelt so hoch sind wie die anderen. Eine Rechnung für Winkel und Abstände mit einem Ba - Ba - Mindestabstand von $3.50 \text{ \AA}$ zeigte, daß nur die Maxima 1,2,3,5 oder 1,2,4,6 miteinander verträglich sind. Eine Verfeinerung für beide Kombinationen mit allen Daten führte jeweils auf einen R-Wert von 14.1 %. Dabei war davon ausgegangen worden, daß die doppelte Höhe der Maxima 1 und 2 zu interpretieren sei als zweifache Besetzung der Punktlage $x \ 2x \ 1/4$ (6b) mit den Parametern $x(1)=0.3013$ und $x(2)=0.6987$, so daß gilt: $x(1) + x(2) = 1$. Die Ergebnisse dieses ersten Teiles der Strukturbestimmung waren aus zwei Gründen nur bedingt vertrauenswürdig. Einerseits wurde keine eindeutige Lösung erzielt, andererseits wäre bei einer Bestätigung der Anzahl der gefundenen Bariumatome die chemische Formel anders als vorhergesagt. Die begonnenen Rechnungen wurden deshalb nicht weitergeführt, sondern eine Erhärtung oder eine Klärung der zuvorgefundenen Ergebnisse über eine Pattersonsynthese versucht.

Der vorher beschriebene Strukturvorschlag lieferte den Hinweis, daß drei der vier gefundenen Ba - Atome spezielle Punktlagen besetzen. Eine Zusammenstellung für die beiden speziellen Punktlagen zeigt, daß von $z = 0$ bis $z = 1/2$ nur 15 HARKER-Maxima möglich sind.

Pl(6a) $\times 0 0$								
u	v	w	u	v	w	u	v	w
$\pm x$	$\pm x$	1/6	$\pm 2x$	$\pm x$	1/3	$\pm 2x$	0	1/2
0	$\pm x$	1/6	$\pm x$	$\pm 2x$	1/3	$\pm 2x$	$\pm 2x$	1/2
$\pm x$	0	1/6				0	$\pm 2x$	1/2

Pl(6b) $\times 2x 1/4$								
u	v	w	u	v	w	u	v	w
$\pm x$	$\pm 2x$	1/6	0	$\pm 3x$	1/3	$\pm 2x$	$\pm 2x$	1/2
$\pm 2x$	$\pm x$	1/6	$\pm 3x$	0	1/3	$\pm 4x$	$\pm 2x$	1/2
			$\pm 3x$	$\pm 3x$	1/3			

Aus der Pattersonsynthese wurde das Maximum bei $u=0.603$ $v=0.300$ und $w=0.167$ aus folgenden Gründen für eine Superposition ausgewählt. Einerseits läßt es sich sehr gut dem HARKER-Maximum $2x \times 1/6$ mit $x = 0.3015$ zuordnen, zum anderen sind die dazu gehörigen Maxima $0 - 3x 1/3$ und $4x 2x 1/2$ ebenfalls vorhanden. Alle drei haben die Höhe eines einfach zählenden Ba - Ba - Vektors. Durch die Auswahl dieses Überschiebungsmaximums sind der Nullpunkt und die Lage der Symmetrieelemente fixiert. Die Superposition wurde nach den obigen Vorüberlegungen nur noch auf den $n/12$ Schnitten von $z = 0$ bis $z = 1/2$ durchgeführt. Die nach Superponieren und Resymmetrisieren mit 6_{122} übrig bleibenden Maxima konnten den Ba - Atomen auf den Punktlagen (6a) und (6b) zugeordnet werden. Ihre Lage zeigt Abb. 70. Zu erkennen sind wie beim Strukturvorschlag nach "direkten Methoden" die Überstruktur mit z und $z + 1/2$ und das Zusammenfallen der Maxima, für die gilt $x(1) + x(2) = 1$. Nach Verfeinerung der Atomlagen der beiden Teilstrukturen konnten aus den zwei Differenzen-Fouriersynthesen die jeweils dazugehörigen Ba-Atome auf der allgemeinen Punktlage entnommen werden. Als Ergebnis ist festzuhalten, daß die Strukturbestimmung mittels Pattersonsynthese die nicht erwartete chemische Formel erhärtete, eine Lösung der Überstruktur jedoch nicht zu erreichen war.

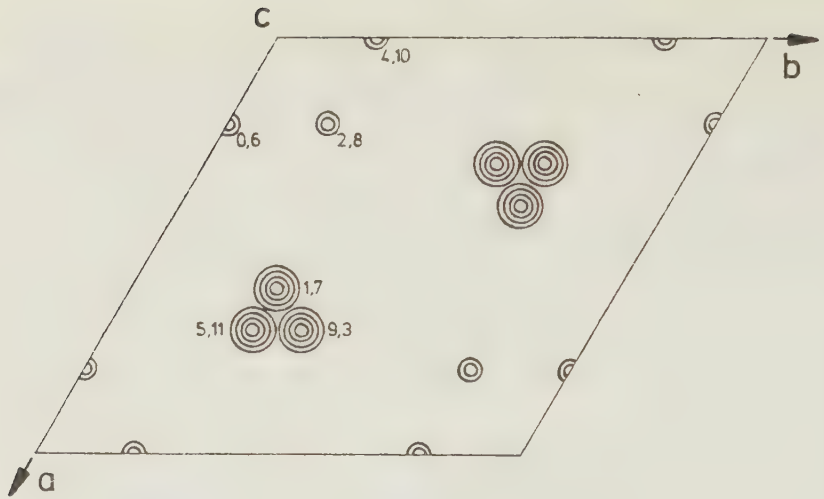


Abb. 70:

Lage der Maxima in der Pattersonsynthese nach Superponierung und Resymmetrisierung. Zu beachten ist die unterschiedliche Höhe der Maxima. Projektion längs $[001]$ mit Höhenangaben in $z/12$.

Aufgefallen war bereits zu Beginn der Strukturbestimmung am Ba-Borat, daß die Paritätsklassen . . u nicht hinreichend mit großen E-Werten besetzt waren. Deshalb wurden in einem dritten Strukturbestimmungsversuch die E-Werte in einem gesonderten Programmschritt nach Paritätsklassen reskaliert. Als Skalierungsfaktor war $1/\bar{E}$ gewählt worden. Die erneut durchlaufenen "direkten Methoden" führten auf 16 Lösungen. Die beste von diesen lieferte die Lageparameter von 4 Schweratomen ohne jegliche Überstruktur. Wie aus Tabelle (3) zu entnehmen ist, sind die Maxima auch schon in den Überstrukturmodellen enthalten.

Pl	x	y	z	Höhe (skaliert)
6 (a)	0.210	0.000	0.500	92
6 (b)	0.305	0.610	0.250	64
6 (b)	0.299	0.598	0.750	77
12 (c)	0.296	0.309	0.963	104
.	0.100	0.300	0.375	13

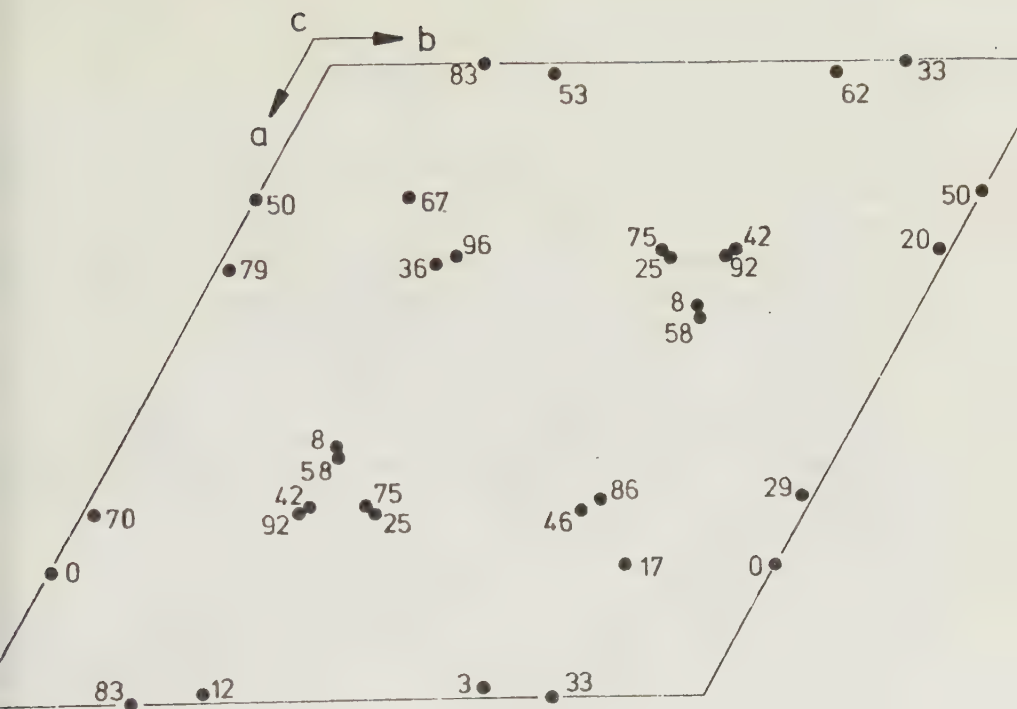


Abb. 71:

Lage der Bariumatome in der Struktur des $5\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Projektion längs $[001]$, Höhe in $z \cdot 100$. Nach Rescalierung der E - Werte und Durchlaufen der "direkten Methoden" in der in der Raumgruppe $P 6_1 22$.

Nach einem ersten Verfeinerungszyklus war der R-Wert von 28.3 % auf 12.7 % gesunken. Aus der ersten Differenzen-Fourier-Synthese konnten die Lagen von vier Sauerstoffatomen ermittelt werden, eine anschließende Verfeinerung senkte den R-Wert auf 8.1 %. Aus der zweiten Differenzen-Fourier-Synthese konnte die Lage eines Boratoms entnommen werden. Verfeinerungsrechnungen erbrachten dann einen R-Wert von 7.1 %.

Die anschließende Differenzen-Fourier-Synthese zeigte noch deutliche Maxima in der Größenordnung von $\sim 5 \text{ e}/\text{\AA}^3$, die jedoch alle aufgespalten waren. Eine Zuordnung zu weiteren Atomen konnte auch nach Winkel- und Abstandsrechnungen nicht gefunden werden. Bildete man jedoch die Mittelpunkte zusammengehöriger Maxima, so konnte man ein etwas verzerrtes $[\text{BO}_3]$ -Dreieck erkennen. Dieses legte die Vermutung nahe, daß die Struktur noch nicht vollständig bestimmt worden war. Erhärtet wurde dieser Verdacht dadurch, daß einmal die jetzt vorliegende chemische Zusammensetzung mit $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ sehr weit von einer erwarteten Zusammensetzung in der Nähe von $2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ entfernt war und zum anderen eines der Bariumatome nur vier nächste Sauerstoffnachbarn hatte. Die oben genannten Gründe legten einen "zellengleichen" Symmetrieabbau in eine Untergruppe von P6_122 nahe. Eine erneute Strukturbestimmung und Verfeinerung wurde deshalb in der RG P6_1 vorgenommen.

Wie zu Beginn dieses Abschnittes ausgeführt, standen in der Laueklasse $6/m \ 2/m \ 2/m$ gemittelte Intensitäten zur Verfügung. Abgesehen von einer erneuten Vermessung war die einzige Möglichkeit, die Rechnungen in P6_1 durchführen zu können, eine Vervielfältigung der vorhandenen Daten und eine erneute Mitteilung in der Laueklasse $6/m$. Es soll dabei nicht unerwähnt bleiben, daß dieses Verfahren die Güte der Aussagen verschlechtert, was wohl am deutlichsten an den Winkeln und Abständen innerhalb der Boratgruppen abzulesen ist. Die Bestimmung und Verfeinerung der Struktur des Ba-Borat in P6_1 wurde analog den oben genannten Angaben durchgeführt. Ausgegangen wurde dabei von den transformierten Lagen der Bariumatome. Über vier Differenzen-Fourier-Synthesen konnten die Lagen von 11 Sauerstoff- und vier Boratomen bestimmt werden. Die Verfeinerungen endeten bei einem R-Wert von 4.6%. Die Unruhe in der abschließend gerechneten Differenzen-Fourier-Synthese beträgt $1.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Als chemische Formel läßt sich nach den Rechnungen in P6_1 für das Ba-Borat angeben: $5 \text{ BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

Zu erklären ist noch, warum eine Überstruktur auftritt und welche Besonderheiten in den Lageparametern der Atome einen Symmetrieabbau von $P6_122$ nach $P6_1$ erforderten. Für die Überstruktureffekte, die erst bei der Berechnung der E-Werte deutlich hervortraten, sind die beiden Bariumatome auf der Punktlage 6(b) verantwortlich. Es lassen sich aus diesen beiden Punktlagen jeweils "Paare" von Bariumatomen bilden, die sich in ihren Koordinaten nur um $z = 1/2$ unterscheiden. Sie tragen damit nur zu den Intensitäten der Reflexe hkl mit $l = 2n$ bei. Da auf die Atome dieser beiden Punktlagen 40 % des Streuvermögens der Schweratome entfallen, waren die Effekte deutlich und erschwerten, wie oben beschrieben, die Lösung der Struktur des $5BaO \cdot 2B_2O_3$.

Führt man für die in $P6_1$ verfeinerte Struktur eine Rücktransformation nach $P6_122$ durch, so ersieht man aus Tabelle 4, daß lediglich die Boratgruppen den Symmetrieabbau erforderlich machen. Die Abweichung der $[B_2O_5]^{4-}$ - Gruppe von der Symmetrie 6_122 ist dabei wesentlich größer als die der Boratdreiecke. Da die deutlich abweichenden Bor- und Sauerstoffatome ($B_3, B_4, O_9, O_{10}, O_{11}$) aber nicht wesentlich zum Streuvermögen beitragen, sind die Intensitätsdifferenzen gegenüber der Laueklasse $6/m \ 2/m \ 2/m$ so gering, daß aus den Filmaufnahmen fast zwangsläufig die Raumgruppe $P6_122$ erhalten werden mußte.

Tabelle 4:

Abweichungen der in $P6_1$ verfeinerten Atomlagen von "Ideallagen", die durch Rücktransformation nach $P6_122$ erhalten wurden. (in Å)

Ba 1 : 0.0	O 1 : 0.18	O 9 : 1.24
Ba 2 : 0.0	O 2 : 0.18	O 10 : 0.99
Ba 3 : 0.0	O 3 : 0.21	O 11 : 0.99
Ba 4 : 0.0	O 4 : 0.09	B 3 : 0.45
Ba 5 : 0.0	O 5 : 0.09	B 4 : 0.56
	O 6 : 0.21	
	O 7 : 0.19	
	O 8 : 0.19	
	B 1 : 0.14	
	B 2 : 0.14	

Tabelle 5: Liste der Strukturparameter des $5\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

$$a_o = 9.594 \text{ \AA} \quad b_o = 9.594 \text{ \AA} \quad c_o = 22.902 \text{ \AA}$$

$$V_o = 1826 \text{ \AA}^3 \quad Z = 6 \quad \text{RG} = \text{P } 6_1$$

Parameter für Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren,
vor den thermischen Parametern ist 0.0 einzusetzen

ATOM	X	Y	Z	B11	B22	B33	B23	B13	B12
1	.2989(2)	.9841(2)	.2863(1)	076(3)	098(3)	0107(3)	006(1)	0024(9)	040(3)
2	.9846(2)	.2997(2)	.2135(1)	104(3)	073(3)	0112(4)	-002(1)	-006(1)	043(2)
3	.2085(2)	.2085(2)	.7500(1)	077(3)	080(3)	0092(2)	000(1)	-000(1)	038(2)
4	.5972(2)	.2983(3)	.6666(1)	080(2)	081(3)	0094(3)	0011(8)	-000(1)	039(2)
5	.3072(3)	.6930(3)	.00000(0)	144(4)	121(4)	0098(3)	002(1)	004(1)	093(3)
1	.347(3)	.467(2)	.9396(9)	09(3)	07(3)	005(3)	00(1)	-00(1)	04(3)
2	.533(3)	.671(3)	.064(1)	10(4)	08(3)	012(5)	01(1)	00(1)	03(3)
3	.315(3)	.019(3)	.479(1)	17(5)	09(4)	016(5)	02(1)	04(1)	08(4)
4	.067(3)	.149(2)	.527(1)	10(4)	04(3)	012(4)	00(1)	00(1)	04(3)
5	.092(3)	.154(3)	.137(1)	08(3)	08(4)	011(4)	01(1)	00(1)	05(3)
6	.003(3)	.301(3)	.027(1)	08(3)	16(5)	011(4)	00(1)	01(1)	09(4)
7	.152(2)	.504(3)	.100(1)	05(3)	09(3)	009(4)	00(1)	-00(1)	03(3)
8	.155(3)	.643(4)	.241(1)	14(4)	22(6)	009(5)	-00(1)	00(1)	14(5)
9	.302(3)	.201(3)	.204(1)	13(4)	16(5)	014(5)	00(1)	00(1)	08(4)
10	.440(4)	.158(4)	.072(1)	15(5)	16(6)	018(7)	00(1)	-00(1)	07(5)
11	.498(4)	.599(6)	.759(1)	15(6)	5(1)	03(1)	06(3)	04(2)	17(8)

Parameter für Atome mit isotropen Temperaturfaktoren

ATOM	X	Y	Z	B
1	.017(5)	.386(4)	.079(1)	2.2 (0.6)
2	.373(4)	.390(4)	.594(1)	1.7 (0.6)
3	.062(8)	.150(7)	.342(2)	4.5 (1.1)
4	.352(7)	.347(6)	.238(2)	4.2 (1.1)

2.2. Beschreibung der Struktur des $5\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

Betrachtet man den anionischen Teil dieser Struktur, so fällt auf, daß zwei verschiedene isolierte Boratgruppen, einmal ein $[\text{BO}_3]^{3-}$ - Dreieck und zum anderen eine $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ - Gruppe vorhanden sind. Das Vorliegen zweier isolierter Boratgruppen nebeneinander ist, wie in Abschnitt II gezeigt, bisher noch nicht bei wasserfreien Me^{2+} - Boraten beobachtet worden.

Alle Baueinheiten sind nahezu parallel (0 0 1) ausgerichtet. Sie ordnen sich längs der Kanten und der kurzen Winkelhalbierenden der Elementarzelle so, daß jeweils zwei große Kanäle entstehen. In diese ist ein Teil der Kationen eingelagert, derart, daß die Bariumatome in etwa die Punkte $1/3 \ 2/3 \ z$ und $2/3 \ 1/3 \ z$ mit $z = n/6$ besetzen. Die anderen Kationen sind jeweils zwischen den Boratgruppen angeordnet

Das Bauprinzip wird deutlich, wenn einige zum Teil recht drastische Vereinfachungen vorgenommen werden. Die $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ -Gruppen werden in zwei Boratdreiecke aufgeteilt. Die Kationen und die anionischen Baugruppen werden derart verschoben, daß sie die folgenden Punkte besetzen:

0 0 0 ; $1/3$ 0 $1/12$; $2/3$ 0 $1/12$; $2/3$ $1/3$ 0 ,
(Abb. 73). Zu erkennen ist, daß eine Schichtstruktur entlang c entsteht. Die Plätze sind entweder belegt nur mit Boratdreiecken (0 0 0), alternierend mit Boratdreiecken und Bariumatomen ($1/3$ 0 $1/12$ bzw. $2/3$ 0 $1/12$) oder nur mit Bariumatomen ($2/3$ $1/3$ 0).

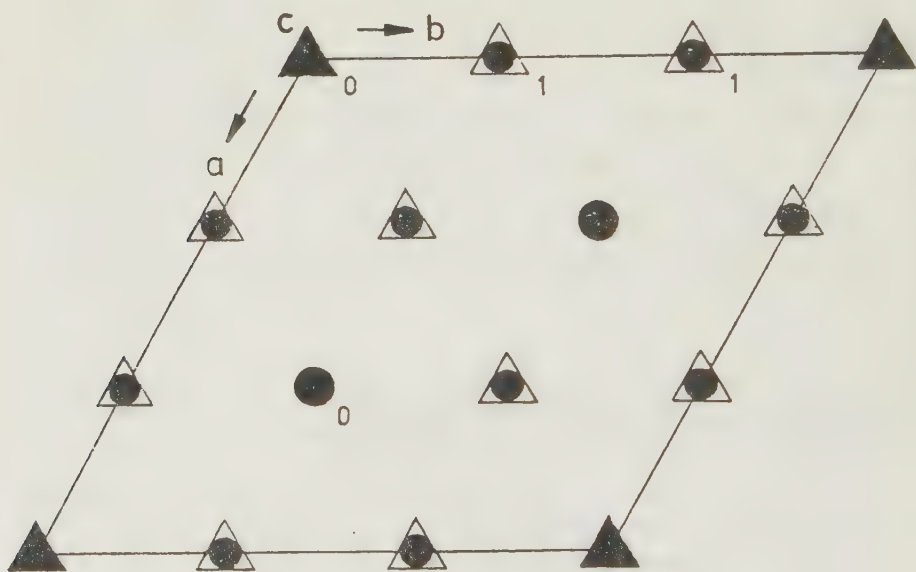


Abb. 73: Schematische Darstellung der Struktur des $5\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, Projektion längs $[001]$, Höhenangaben in $z/12$

- ▲ = nur Boratdreiecke
- ▲● = Boratdreiecke und Bariumatome alternierend
- = nur Bariumatome

2.3. Winkel und Abstände im $5\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

Abstände Barium-Sauerstoff

Ba(1) - O(1) : 2.89(3) Å	Ba(2) - O (1) : 2.78(3) Å
- O(2) : 2.87(3)	- O (2) : 3.03(4)
- O(3) : 2.75(2)	- O (5) : 2.74(3)
- O(4) : 2.83(3)	- O (5) : 2.75(3)
- O(4) : 2.68(3)	- O (6) : 2.81(2)
- O(7) : 2.93(2)	- O (7) : 3.16(2)
- O(8) : 3.03(3)	- O (7) : 3.06(3)
- O(9) : 2.80(4)	- O (8) : 2.92(3)
Mittelwert : 2.85 Å	- O (10) : 2.54(3)
	Mittelwert : 2.87 Å

Ba(3) - O(1) : 3.04(3) Å	Ba(4) - O (1) : 2.88(2) Å
- O(2) : 2.91(4)	- O (2) : 2.75(3)
- O(3) : 2.56(3)	- O (3) : 3.01(4)
- O(3) : 3.06(4)	- O (6) : 2.95(2)
- O(4) : 2.74(3)	- O (7) : 2.67(2)
- O(5) : 2.78(3)	- O (8) : 2.74(3)
- O(6) : 2.87(4)	- O(10) : 2.73(3)
- O(6) : 2.68(3)	- O(11) : 2.54(5)
Mittelwert : 2.83 Å	Mittelwert : 2.78 Å

Ba(5) - O (1) : 2.75(3) Å
- O (2) : 2.71(3)
- O (7) : 2.84(2)
- O (8) : 2.67(3)
- O (9) : 2.77(4)
- O(10) : 2.67(4)
- O(11) : 2.73(5)
Mittelwert : 2.73 Å

Winkel und Abstände Bor-Sauerstoff

B(1) - O(1) : 1.34(5) Å Mittelwert:
 - O(6) : 1.39(5) 1.35 Å
 - O(7) : 1.32(4)

Winkel	Abstände Sauerstoff-Sauerstoff
O(1) - B(1) - O(6) : 116.2° (2.6)	O(1) - O(6) : 2.32 Å
O(1) - B(1) - O(7) : 117.7° (2.8)	O(1) - O(7) : 2.27
O(6) - B(1) - O(7) : 126.0° (2.8)	O(6) - O(7) : 2.32
Σ : 359.9°	

B(2) - O(2) : 1.47(6) Å Mittelwert:
 - O(3) : 1.39(4) 1.40 Å
 - O(8) : 1.33(6)

Winkel	Abstände Sauerstoff-Sauerstoff
O(2) - B(2) - O(3) : 117.7° (3,1)	O(2) - O(3) : 2.45 Å
O(2) - B(2) - O(8) : 123.5° (3.3)	O(2) - O(8) : 2.46
O(3) - B(2) - O(8) : 118.8° (3.2)	O(3) - O(8) : 2.34
Σ : 360.0°	

B(3) - O(4) : 1.37(9) Å Mittelwert:
 - O(5) : 1.34(7) 1.39 Å
 - O(9) : 1.47(8)

Winkel	Abstände Sauerstoff-Sauerstoff
O(4) - B(3) - O(5) : 129.3° (4.4)	O(4) - O(5) : 2.45 Å
O(4) - B(3) - O(9) : 114.4° (4.0)	O(4) - O(9) : 2.39
O(5) - B(3) - O(9) : 115.0° (4.6)	O(5) - O(9) : 2.39
Σ : 359.7°	

B(4) - O(9) : 1.45(7) Å Mittelwert:
 - O(10) : 1.37(9) 1.39 Å
 - O(11) : 1.36(7)

Winkel	Abstände Sauerstoff-Sauerstoff
O(9) - B(4) - O(10) : 127.1° (4.3)	O(9) - O(10) : 2.52 Å
O(9) - B(4) - O(11) : 109.9° (4.8)	O(9) - O(11) : 2.30
O(10) - B(4) - O(11) : 121.5° (4.7)	O(10) - O(11) : 2.37
Σ : 358.5°	

3.1. Struktur des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

Obwohl von dieser Verbindung bereits Raumgruppe und Gitterkonstanten bestimmt waren und daraufhin Isomorphiebeziehungen zum $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ vermutet wurden (PERLOFF und BLOCK (1964, 1966); KROGH-MOE (1964, 1965); BLOCK u. a. (1964)) ließen folgende Gründe eine Strukturbestimmung am $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ als notwendig erscheinen:

- a) Unter der Annahme, daß die angegebene Struktur von $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ richtig ist, sollte eine Überprüfung der Isomorphie zwischen Blei- und Strontiumdiborat und eine Verbesserung der bisher bekannten Daten vorgenommen werden.
- b) Durch eine eingehende Untersuchung der Umgebung des dreibindigen Sauerstoffatoms sollte geklärt werden, welche Bindungsmechanismen vorliegen könnten. Vor allem war in diesem Zusammenhang der Frage nachzugehen, ob alle drei Bor-Sauerstoff-Bindungen gleichberechtigt sind.

Einkristalle des Bleiborats wurden nach zwei Verfahren hergestellt, einmal durch Rekristallisation eines Glases der Zusammensetzung $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ und zum anderen durch Hydrothermal-synthese. Für Untersuchungen am Bleiborat wurden lediglich durch Rekristallisation hergestellte Einkristalle verwendet. Parallel zur Überprüfung der Raumgruppe und der Gitterkonstanten mit Filmaufnahmen wurden aus idiomorphen Einkristallen Kugeln geschliffen. Für die Messung wurde eine Kugel mit einem Radius von 0.072 ± 0.003 mm und einem μR von 2.98 ausgewählt, deren Güte über zwei Laueaufnahmen überprüft war. Etwa 4800 Reflexe zwischen 0° und 35° wurden bei Raumtemperatur mit Zr-gefilterter Mo-Strahlung gemessen. Nach einer Absorptionskorrektur mit Hilfe des Programms ABSOR 1 aus CRYSTAN ließen sich die Meßwerte zu 523 unabhängigen Reflexen zusammenfassen. Die Lage des Schweratoms wurde mit "direkten Methoden", die der restlichen Atome nach zwei Differenzen-Fourier-Synthesen bestimmt. Die Parameter ließen sich mit allen Daten bis zu einem R-Wert von 3.1 % verfeinern.

Auf die Beschreibung des Bleidiborats soll in diesem Abschnitt

verzichtet werden, da einmal Angaben zum isomorphen Strontiumdiborat in der eingangs genannten Literatur zu finden sind, andererseits ein Abschnitt III diese Struktur als Beispiel einer verzerrten dichtesten Kugelpackung vorgestellt werden soll.

3.2. Deformationsdichte in der Umgebung des O(3) beim $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

Der Versuch die Differenzen-Fourier-Synthese als Deformationsdichte in der Umgebung des Sauerstoffatoms O(3) zu interpretieren, bedarf eigentlich einer erheblich höheren Bestimmungsgenauigkeit bei den Strukturfaktoren als sie erzielt wurde. Selbst bei erneuter Messung mit Silberstrahlung und dem Einsatz tiefer Temperaturen ist wegen der hohen Ordnungszahl der Bleiatome ein solcher Versuch nicht unproblematisch. Daher kann das Ergebnis in Abb. (74) bestenfalls als ein Trend oder ein zusätzliches Indiz angesehen werden.

Nach Ende der Verfeinerung wurde unter Verwendung des Verfeinerungsergebnisses eine Differenzen-Fourier-Synthese mit absoluter Skalierung gerechnet. Zur Veranschaulichung ist der Schnitt, in dem das Sauerstoff-Bor-Dreieck liegt, herausgezeichnet (Abb. 74).

Winkel und Abstände in der Umgebung des Sauerstoffatoms O(3)

$$\begin{aligned} \text{O}(3) - \text{B}(1) &: 1.60(3) \text{ \AA} \\ &- \text{B}(2) : 1.53(2) \text{ \AA} \\ &- \text{B}(2) : 1.56(3) \text{ \AA} \end{aligned}$$

Winkel	Abstände Bor-Bor
$\text{B}(1) - \text{O}(3) - \text{B}(2) : 115.5^\circ (1.3)$	$\text{B}(1) - \text{B}(2) : 2.65 \text{ \AA}$
$\text{B}(1) - \text{O}(3) - \text{B}(2) : 123.6^\circ (2.3)$	$\text{B}(1) - \text{B}(2) : 2.78 \text{ \AA}$
$\text{B}(2) - \text{O}(3) - \text{B}(2) : 117.5^\circ (1.4)$	$\text{B}(2) - \text{B}(2) : 2.64 \text{ \AA}$

Bereits die Höhe der Standardabweichungen in den Abständen und Winkeln (von $0.03 \text{ \AA}$ bzw. 2.3°) verdeutlichen die zu geringe Güte der Daten. So gibt die Differenzen-Fourier-Synthese nur einen Hinweis, daß die Bindungen vom Sauerstoffatom O(3) zu den drei Bor-Nachbarn wahrscheinlich gleich sind. Weitere Interpretationen verbieten sich, da zwischen Artefakten und Bindungselektronenresten nicht unterschieden werden kann. Eine eingehendere Interpretation kann nur vorgenommen werden, wenn die Standardabweichungen in den O-B-Abständen kleiner als $0.01 \text{ \AA}$ sind.



Abb. 74: Differenzen-Fourier-Synthese des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

Der Schnitt durch die Differenzen-Fourier-Synthese ist so gelegt, daß das Sauerstoffatom und die drei Boratome gleich weit von der Zeichenebene entfernt sind.

Die Höhenlinien haben einen Abstand von $0.15 \text{ e}/\text{\AA}^3$ voneinander.

Tabelle 6: Liste der Strukturparameter des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

$$a_o = 4.453(1) \text{ \AA} \quad b_o = 10.837(1) \text{ \AA} \quad c_o = 4.242(1) \text{ \AA}$$

$$V_o = 205 \text{ \AA}^3 \quad Z = 2 \quad \text{RG} = \text{P n m } 2_1$$

Parameter für Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren,
vor den thermischen Parametern ist 0.0 einzusetzen.

Die Aufstellung weicht von der in den I.T. angegebenen um $0 \frac{1}{4} 0$ ab.

TOM	X	Y	Z	B11	B22	B33	B23	B13	B12
	.80167 (9)	.75000 (0)	.25273 (0)	092 (1)	0120 (2)	070 (1)	0000 (0)	-005 (3)	0000 (0)
1	.364 (1)	.3936 (6)	.171 (1)	02 (2)	008 (4)	07 (3)	-002 (8)	-00 (2)	007 (8)
2	.270 (1)	.6136 (7)	.078 (2)	05 (2)	011 (4)	04 (3)	00 (1)	-00 (2)	-003 (8)
3	.870 (1)	.4703 (6)	.073 (1)	00 (2)	012 (4)	04 (2)	-002 (9)	-00 (2)	-005 (7)
4	.765 (2)	.25000 (0)	.139 (2)	04 (3)	009 (6)	02 (4)	0000 (0)	00 (3)	0000 (0)
1	.673 (2)	.3724 (8)	.27 (1)	03 (2)	009 (4)	04 (7)	00 (4)	03 (8)	000 (8)
2	.177 (2)	.5011 (9)	.217 (6)	06 (3)	008 (5)	1 (1)	00 (1)	01 (4)	00 (1)

3.3. Winkel und Abstände $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

Abstände Blei-Sauerstoff

Pb - O(1)	2 x	: 2.474	(8) \AA
- O(1)	2 x	: 3.011	(8)
- O(2)	2 x	: 2.891	(8)
- O(2)	2 x	: 2.663	(8)
- O(3)	2 x	: 3.112	(8)
- O(3)	2 x	: 3.142	(8)
- O(4)		: 2.532	(11)
- O(4)		: 3.010	(11)
- O(4)		: 3.244	(12)

Winkel und Abstände Bor-Sauerstoff

B(1) - O(1)	: 1.45 (2) \AA	Mittelwert:
- O(2)	: 1.36 (6)	1.48 \AA
- O(3)	: 1.60 (3)	
- O(4)	: 1.49 (2)	

Winkel	Abstände Sauerstoff-Sauerstoff
O(1) - B(1) - O(2) : 115.4° (2.0)	O(1) - O(2) : 2.38 \AA
O(1) - B(1) - O(3) : 105.9° (1.8)	O(1) - O(3) : 2.44
O(1) - B(1) - O(4) : 107.7° (1.6)	O(1) - O(4) : 2.37
O(2) - B(1) - O(3) : 108.7° (1.3)	O(2) - O(3) : 2.41
O(2) - B(1) - O(4) : 113.6° (1.8)	O(2) - O(4) : 2.38
O(3) - B(1) - O(4) : 104.8° (2.0)	O(3) - O(4) : 2.45

$$\Sigma: 656.1^\circ$$

- 67 -

B(2) - O(1) : 1.45 (1) Å Mittelwert:
 - O(2) : 1.42 (2) 1.49 Å
 - O(3) : 1.53 (2)
 - O(3) : 1.56 (3)

Winkel	Abstände Sauerstoff-Sauerstoff
O(1) - B(2) - O(2) : 118.0° (0.9)	O(1) - O(2) : 2.45 Å
O(1) - B(2) - O(3) : 106.6° (0.9)	O(1) - O(3) : 2.39
O(1) - B(2) - O(3) : 111.6° (1.2)	O(1) - O(3) : 2.48
O(2) - B(2) - O(3) : 106.4° (1.1)	O(2) - O(3) : 2.36
O(2) - B(2) - O(3) : 105.8° (1.0)	O(2) - O(3) : 2.37
O(3) - B(2) - O(3) : 108.1° (0.9)	O(3) - O(3) : 2.50
Σ : 656.5°	

4.1. Die Struktur des BaO·SrO·B₂O₃

Bei Untersuchungen der Mischkristallreihe Ba₂B₂O₅ - Sr₂B₂O₅ fand R. THOMAS (1977) eine neue Phase mit der Zusammensetzung BaO·SrO·B₂O₃. Seine Untersuchungen lieferten auf Grund von Pulver- und Einkristallaufnahmen folgende Daten:

RG: P2₁/c

a = 7.966 (1) Å b = 10.471 (1) Å c = 6.883 (1) Å

β = 113.90° (1)

Dichte: 4.16 g/cm³; vier Formeleinheiten je EZ.

Das Stabilitätsgebiet der neuen Phase ist aus Abb. 75 zu sehen.

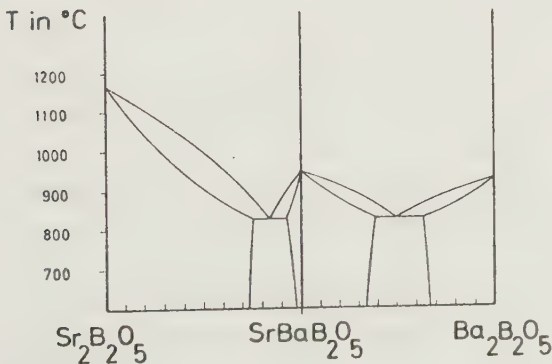


Abb. 75: Hypothetisches
Zweistoffsystem
Sr₂B₂O₅ - Ba₂B₂O₅
(aus [61])

An einem Einkristall von 0.4mm x 0.2mm x 0.05mm werden mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung etwa 5000 Reflexe zwischen 0° und 30° φ gemessen. Verwendet wurde ein von GOMM (1977)[62] modifiziertes Step-Scan-Verfahren mit einer Schrittweite von 0.02° φ und einer Meßeinheit von 1 sec. je Schritt. Ebenfalls von GOMM war für die Rechnungen auf der PDP 11/45 ein Step-Scan-Analysenprogramm entwickelt worden. Darin werden nach der LEHMANN-LARSEN-Methode für die weitere Auswertung die Integralintensitäten und ihre Fehler berechnet.

Nach Durchlaufen des Programmteils DARED aus CRYSTAN, in dem die Mittelung sowie die Berechnung des Lorentz- und Polarisationsfaktors vorgenommen wird, standen für die Strukturbestimmung 1562 unabhängige Reflexe zur Verfügung. Nach Normalisierung der Strukturfaktoren wurden von den 35 stärksten Reflexen über eine "symbolische Addition" die Phasen ermittelt, es ergab sich eine Lösung. In der auf der Basis von ~ 230 Reflexen berechneten Dichtefunktion heben sich zwei deutliche Maxima heraus:

Tabelle 7:

Maxima der Dichtefunktion im BaO · SrO · B₂O₃
(nach "symbolischer Addition")

Nr.	x	y	z	Höhe (skaliert) und Zuordnung
1	0.7709	0.0673	0.2413	109 = Ba ²⁺
2	0.2744	0.1665	0.2392	89 = Sr ²⁺
3	0.7316	0.4721	0.2551	23
.				
.				

Eine erste Verfeinerung mit den beiden Schweratomen führte auf einen R-Wert von 23.2 %. Aus der anschließenden Differenzen-Fourier-Synthese konnten die Lagen der fünf Sauerstoff- und zwei Boratome entnommen werden. Nach weiteren Verfeinerungen über "Least-Squares" - Rechnungen sank der R-Wert auf 10.4%. In diesem Stadium wurde der Reflex 002 wegen großer Zählverluste aus dem Datensatz entfernt. Das berechnete Strukturmodell ließ sich danach noch bis zu einem R-Wert von 9.2% verfeinern. Eine erneute Differenzen-Fourier-Synthese erbrachte keine weiteren Informationen. Eine Überprüfung der Rechnungen zeigte, daß die Reflexe zwischen 0° und 15° deutlich mehr zum hohen R-Wert beitragen als die Reflexe zwischen 15° und 30° .

Reflexe von 0° - 15° : R = 12.6%; Rw = 17.7%

Reflexe von 15° - 30° : R = 7.2%; Rw = 7.6%

Zwei Fehler tragen zu der nicht sehr guten Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Strukturparametern bei. Einerseits konnte, wegen der ungünstigen äußeren Form des Kristalls keine Absorptionskorrektur vorgenommen werden, obwohl dies wegen der relativ hohen Dichte notwendig gewesen wäre. Zum zweiten zeigten die Step-Scan-Analysen, daß die gewählten Parameter dem Problem nicht optimal angepaßt worden waren. Da die Behebung dieser Fehlerquellen, nämlich Neuzüchtung, Präparation einer Kugel und erneute Messung, den Rahmen dieser Arbeit übersteigt, wurde die Bestimmung der Struktur und die Verfeinerung aller Daten bei einem R-Wert von 9.2% abgebrochen.

Tabelle 8: Liste der Strukturparameter des $\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
 $a_o = 7.966(1) \text{ \AA}$ $b_o = 10.471(1) \text{ \AA}$ $c_o = 6.883(1) \text{ \AA}$
 $\beta = 113.90(1)^\circ$ $V_o = 529 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $\text{RG} = P 2_1/c$
 Parameter für Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren,
 vor den thermischen Parametern ist 0.0 einzusetzen.

ATOM	X	Y	Z	B11	B22	B33	B23	B13	B12
	.76042 (7)	.06639 (6)	.2372 (1)	0485 (8)	0348 (5)	130 (1)	0008 (6)	0387 (8)	0031
	.2867 (1)	.16669 (8)	.2645 (1)	042 (1)	0277 (7)	116 (2)	-0060 (9)	041 (1)	-0038
1	.885 (1)	.4841 (8)	.156 (1)	07 (1)	039 (7)	15 (2)	015 (9)	06 (1)	019 (1)
2	.555 (1)	.4679 (8)	.299 (1)	08 (1)	031 (6)	23 (2)	01 (1)	08 (1)	020 (1)
3	.809 (1)	.3254 (8)	.357 (1)	05 (1)	049 (7)	15 (2)	00 (1)	04 (1)	-002 (1)
4	.109 (1)	.3377 (9)	.366 (1)	04 (1)	055 (7)	16 (2)	01 (1)	05 (1)	014 (1)
5	.510 (1)	.2651 (8)	.124 (1)	06 (1)	045 (7)	17 (2)	-00 (1)	04 (1)	-010 (1)
1	.937 (1)	.383 (1)	.292 (2)	04 (1)	04 (1)	13 (2)	02 (1)	04 (1)	01 (1)
2	.615 (1)	.356 (1)	.251 (2)	05 (1)	017 (7)	17 (3)	02 (1)	05 (1)	019 (1)

2. Beschreibung der Struktur des $\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

Anionische Baueinheit dieser Struktur ist die planare $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ -Gruppe, die sich aus zwei $[\text{BO}_2]^{2-}$ -Dreiecken zusammensetzen läßt. Gleiche Baueinheiten liegen bei den unter II A 15 und II A 16 beschriebenen Verbindungen der Zusammensetzung $2\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ vor.

Das Bariumatom wird von acht Sauerstoffatomen in Form eines unregelmäßigen Polyeders umgeben. Das Strontiumatom besitzt sechs nächste Sauerstoffnachbarn, die um das Kation ein deutlich verzerrtes Oktaeder aufbauen.

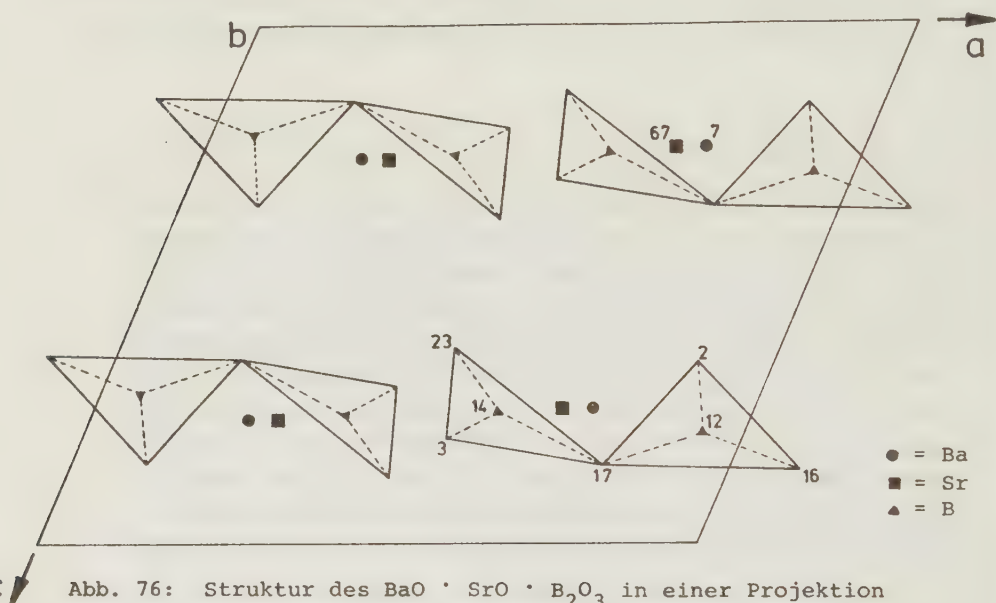


Abb. 76: Struktur des $\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ in einer Projektion längs $[010]$, Höhenangaben in $b \cdot 100$

4.3. Winkel und Abstände $\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

Abstände Barium-Sauerstoff

Ba - O(1) :	2.755 (9) Å
- O(1) :	2.704 (9)
- O(2) :	2.636 (10)
- O(2) :	2.823 (9)
- O(3) :	2.820 (9)
- O(3) :	3.028 (10)
- O(4) :	2.819 (10)
- O(5) :	2.770 (9)

Abstände Strontium-Sauerstoff

Sr - O(1) :	2.541 (10) Å
- O(2) :	2.564 (10)
- O(4) :	2.553 (10)
- O(4) :	2.539 (9)
- O(5) :	2.563 (11)
- O(5) :	2.510 (9)
Mittelwert:	2.545 Å

Winkel und Abstände Bor-Sauerstoff

B(1) - O(1) : 1.36(2) Å Mittelwert:
 - O(3) : 1.41(2) 1.37 Å
 - O(4) : 1.34(1)

Winkel	Abstände Sauerstoff-Sauerstoff
O(1) - B(1) - O(3) : 119.7° (0.9)	O(1) - O(3) : 2.40 Å
O(1) - B(1) - O(4) : 121.5° (0.9)	O(1) - O(4) : 2.36
O(3) - B(1) - O(4) : 118.8° (0.9)	O(3) - O(4) : 2.37

Σ : 360.0°

B(2) - O(2) : 1.36(2) Å Mittelwert:
 - O(3) : 1.46(1) 1.39 Å
 - O(5) : 1.34(1)

Winkel	Abstände Sauerstoff-Sauerstoff
O(2) - B(2) - O(3) : 118.4° (0.8)	O(2) - O(3) : 2.42 Å
O(2) - B(2) - O(5) : 126.1° (0.9)	O(2) - O(5) : 2.40
O(3) - B(2) - O(5) : 115.3° (0.8)	O(3) - O(5) : 2.36

Σ : 359.8°

5.1. Struktur des 3PbO·5B₂O₃·2H₂O

Parallel zur Züchtung des PbO·2B₂O₃ durch Rekristallisation eines Glases gleicher Zusammensetzung wurde versucht, das Bleiborat durch Hydrothermalsynthese herzustellen. Nach rund zweiwöchiger Reaktionszeit enthielt das Kristallisat zwei unterschiedliche Phasen. Die eine war das schon bekannte PbO·2B₂O₃, die zweite Kristallart mit nadeligem Habitus war bisher noch nicht beschrieben worden. Vermutet wurde eine Hydratphase, die eine strukturelle Verwandtschaft zum PbO·2B₂O₃ aufweisen könnte. Von einer DTA-Untersuchung der neuen Phase wurde wegen der schlechten Qualität der Einkristalle sowie einer innigen Verwachsung mit dem wasserfreien Bleiborat und dem noch nicht rekristallisierten amorphen Material abgesehen. Aus Einkristallaufnahmen und gleichzeitig durchgeführten Pulverunter-

suchungen konnten für die neue Phase folgende Daten bestimmt werden: Hexagonales Kristallsystem (Laue-Klasse 6/mmm) mit $a_0 = 10.0935$ (8) Å und $c_0 = 8.5388$ (6) Å. Die auftretende Auslöschung der Reflexe von Typ $hh\bar{2}h\bar{1}$ mit $l = 2n+1$ ist mit den folgenden drei hexagonalen Raumgruppen verträglich: $P6_3/mmc$; $P\bar{6}2c$ und $P6mc$. Die an einem Einkristall in einer Halbkugel von 0° bis 25° gemessenen ~ 3000 Reflexe wurden zu 285 unabhängigen Reflexen zusammengefaßt. Die automatische Auswertung der PATTERSON-Synthese lieferte vier gleich hohe nicht symmetrisch äquivalente Maxima, die alle nur zu einfach zählenden Blei-Blei-Vektoren gehören konnten:

	u	v	w
a	0.538	0.672	0.000
b	0.188	0.594	0.500
c	0.269	0.539	0.500
d	0.135	0.270	0.500

Nach der Röntgendichte sind $6Pb^{2+}$ in der Elementarzelle zu erwarten, die in einer Punktlage sitzen sollen. In den drei zu betrachtenden Raumgruppen sind die folgenden fünf sechszähligen Punktlagen möglich:

$P6_3/mmc$	$P6_3mc$	$P\bar{6}2c$
$6(g) \frac{1}{2}00$	$6(c) x2xz$	$6(g) x00$
$6(h) x2x\frac{1}{4}$		$6(h) xy\frac{1}{4}$

Für diese fünf Punktlagen wurden die dazugehörigen Schemata der Koordinatendifferenzen erstellt, jedoch gelang nur für das Schema der Punktlage $6(h)xy\frac{1}{4}$ in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$ eine Zuordnung zu den gefundenen HARKER-Maxima. Tabelle (9) zeigt, daß von den 36 Koordinatendifferenzen sechs im Nullpunkt zusammenfallen, 12 im HARKER-Schnitt ($uv0$) und 18 im HARKER-Schnitt ($uv\frac{1}{2}$) liegen. Zur Lösung des Schemas wurde für die vier HARKER-Maxima folgende Zuordnung getroffen.

- | | | | |
|----|---------------|---------------|-------------------|
| a) | $u_1 = 2y-x;$ | $v_1 = y-2x;$ | $u_1-v_1 = x+y$ |
| b) | $u_2 = y-x;$ | $v_2 = x-y;$ | $u_2-v_2 = 2y-2x$ |
| c) | $u_3 = x;$ | $v_3 = 2x;$ | $u_3-v_3 = -x$ |
| d) | $u_4 = y;$ | $v_4 = 2y;$ | $u_4-v_4 = -y$ |

Tabelle 9: Schema der Koordinatendifferenzen der Punktlage $6(h)xy_4^1$ in der Raumgruppe ($\overline{p}62c$)

	x	y	$\frac{1}{4}$	$\overline{y}$	$x-y$	$\frac{1}{4}$	$y-x$	$\overline{x}$	$\frac{1}{4}$	y	x	$\frac{3}{4}$	$\overline{x}$	$y-x$	$\frac{3}{4}$	$x-y$	$\overline{y}$	$\frac{3}{4}$
x	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$x-y$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
$\overline{y}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$x-2y$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
$y-x$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
$\overline{x}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
y	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
$\overline{x}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
$x-y$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

Tabelle 10: Zuordnung der HARKER-Maxima zu den im Schema auftretenden Parametern.

	v_1-u_1	$-u_1$	0	v_1	v_1-u_1	0	u_2	v_2	$\frac{1}{2}$	$-v_3$	u_3-v_3	$\frac{1}{2}$	$-u_4$	$-v_4$	$\frac{1}{2}$
u_1-v_1	u_1	0		u_1	v_1	0	v_4	v_4-u_4	$\frac{1}{2}$	u_2	u_2-v_2	$\frac{1}{2}$	u_3	u_3-v_3	$\frac{1}{2}$
$-v_1$	u_1-v_1	0		$-u_1$	$-v_1$	0	u_3	v_3	$\frac{1}{2}$	u_4-v_4	v_4	$\frac{1}{2}$	v_2-u_2	v_2	$\frac{1}{2}$
$-u_2$	$-v_2$	$\frac{1}{2}$		$-v_4$	u_4-v_4	$\frac{1}{2}$				v_1-u_1	v_1	0	$-u_1$	v_1-u_1	0
v_3	v_3-u_3	$\frac{1}{2}$		$-u_2$	v_2-u_2	$\frac{1}{2}$		u_1-v_1	$-v_1$	0			$-v_1$	$-u_1$	0
u_4	v_4	$\frac{1}{2}$		$-u_3$	v_3-u_3	$\frac{1}{2}$		u_1	u_1-v_1	0	v_1	u_1	0		

Tabelle (10) zeigt die vollständige Zuordnung der HARKER-Maxima zu den im Schema auftretenden Parametern.

Danach wurde das Blei-Atom auf die Punktlage $6(h)xy\frac{1}{4}$ mit den Parametern $x=0.731$ und $y=0.135$ gesetzt. Durch eine erste Verfeinerung konnte der R-Wert von 14.1% auf 13.6% gesenkt werden. In der anschließend gerechneten Differenzen-Fourier-Synthese konnten den auftretenden Maxima keine Atome zugeordnet werden. Sucht man nach den Gründen dafür, so zeigt sich, daß die in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$ auftretende Spiegelebene bei $z=\frac{1}{4}$ nur durch das Schweratom erfüllt wird. Zwar war auf den Weissenbergaufnahmen (hk0) und (hk1) die Ebenensymmetrie $6mm$ zu erkennen, doch zeigten die vom Programm DARED aus CRYSTAN ausgegebenen Nettointensitäten, daß die senkrecht zur 6-zähligen Achse verlaufende Spiegelebene nicht von allen Atomen erfüllt wird. Deutlich belegt wird dies durch die Intensitätsunterschiede in den Reflexen (302) (112) und (114), deren Nettointensitäten für 1 positiv und 1 negativ in Tabelle (11) gegenübergestellt sind.

(302)		(112)		(114)	
1 positiv	1 negativ	1 positiv	1 negativ	1 positiv	1 negativ
$\bar{3}02:1036$	$\bar{3}0\bar{2}:166$	$\bar{2}12:125340$	$\bar{2}1\bar{2}:66724$	$\bar{2}14:76529$	$\bar{2}1\bar{4}:14535$
$\bar{3}32:1127$	$\bar{3}3\bar{2}:133$	$\bar{1}\bar{1}2:201951$	$\bar{1}\bar{1}\bar{2}:51811$	$\bar{1}\bar{1}4:46254$	$\bar{1}\bar{1}\bar{4}:14907$
$0\bar{3}2:1083$	$0\bar{3}\bar{2}:250$	$\bar{1}22:213668$	$\bar{1}2\bar{2}:80881$	$\bar{1}24:45896$	$\bar{1}2\bar{4}:29059$
$032:1119$	$03\bar{2}:350$				

Verwischt wird dieser Effekt allerdings dadurch, daß zum Teil deutlich Absorption zu erkennen ist. Eine nachträglich vorgenommene Untersuchung der senkrecht zur c-Achse aufgenommenen Schwenkaufnahmen zeigte, daß tatsächlich einige wenige Reflexe wegen ihrer unterschiedlich Intensität gegen die in c-Richtung verlaufende Spiegelebene verstoßen. Die wahre Raumgruppe war also unter den "zellengleichen" Untergruppen von $P\bar{6}2c$ zu suchen. Das Aufheben der Spiegelebene m_z in der Laue-Klasse $6/mmm$ führt auf die Laueklasse $\bar{3}m$. Da die Gleitspiegelebene c in der 2. Nebenblickrichtung weiterhin vorkommt, bleibt als Raumgruppe nur noch $P31c$ übrig. Folgende Tatsache erhärtet den Abbau von $P\bar{6}2c$ nach $P31c$:

In der Monographie von FISCHER, BURZLAFF, HELLNER und DONNAY (1973) [77] über Raumgruppen und Gitterkomplexe ist gezeigt, daß die vom Bleiatom in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$ besetzte Punktlage $x y \frac{1}{4}$ einen für diese Raumgruppe charakteristischen Gitterkomplex bildet. Der gleiche Gitterkomplex mit dem Freiheitsgrad in z-Richtung tritt als allgemeine Punktlage in der Raumgruppe $P31c$ auf. Dies bedeutet für den erneuten Start der Strukturbestimmung, daß die gleichen HARKER-Vektoren auftreten und damit die in der Raumgruppe $P31c$ zu rechnende PATTERSON-Synthese die gleichen Maxima aufweisen muß wie die PATTERSON-Synthese in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$.

Nach erneutem Durchlaufen des Datenaufbereitungsteiles von CRYSTAN zeigte die PATTERSON-Synthese in der Tat die erwarteten vier Maxima. Bei einer ersten Verfeinerung wurde ein R-Wert von 14,1% erreicht.

Eine anschließende Differenzen-Fourier-Synthese lieferte die Lage von acht Sauerstoffatomen und vier Boratomen. Durch anschließende Verfeinerungen mit isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren konnte der R-Wert auf 7,7% gesenkt werden. Da den Maxima einer erneuten Differenzen-Fourier-Synthese keine weiteren Atome zugeordnet werden konnten, wurden die Rechnungen mit folgendem Ergebnis beendet:

In der Elementarzelle sind $6Pb^{2+}$ (12^+), $20 B^{3+}$ (60^+) und $40 O^{2-}$ (80^-) enthalten. Zum Ausgleich der Ladungsbilanz müssen 8 positive Ladungen in Form von H^+ -Ionen ergänzt werden, so daß sich die chemische Formel des neuen Bleiborates zu

$$6PbO \cdot 10B_2O_3 \cdot 4H_2O \quad \text{darstellt.}$$

Von einer Untersuchung der Deformationsdichte in der Umgebung des $O-B_3$ -Dreiecks beim Hexaboratkomplex wurde nach den am $PbO \cdot 2B_2O_3$ gesammelten Erfahrungen abgesehen. Stärker noch stand hier zu erwarten, daß die nur mäßigen Meßdaten keine gültigen Aussagen liefern würden und dann zu Fehlinterpretationen Anlaß geben.

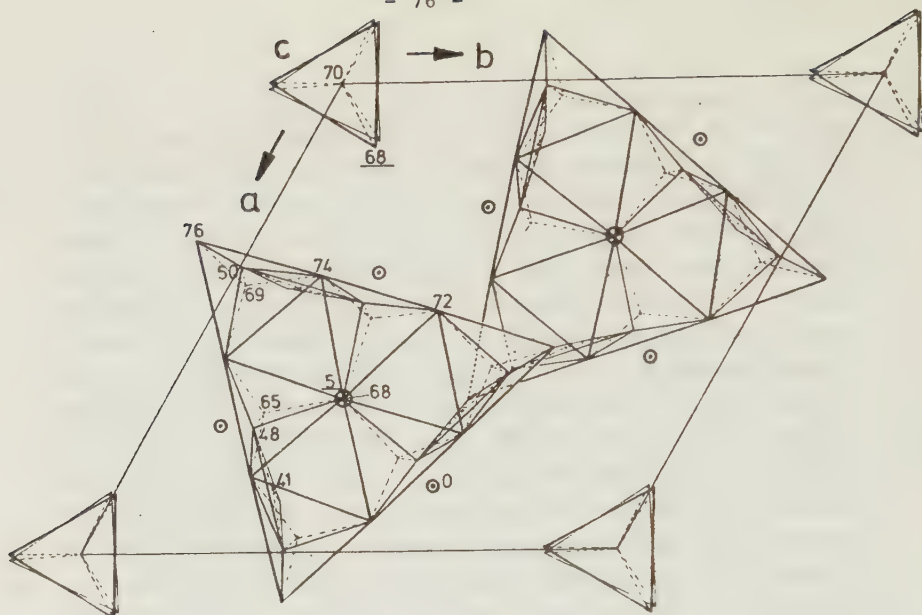


Abb. 77: Struktur des $3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einer Projektion längs $[001]$, Höhenangaben in $z \cdot 100$, bei den $(\text{OH})^-$ -Gruppen unterstrichen.

⊙ = Bleiatome ; ⊗ = Boratome ; ○ = freie $(\text{OH})^-$ -Gruppen ; ohne Kennzeichnung sind die Sauerstoffatome.

Tabelle 12: Liste der Strukturparameter des $3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $a_0 = 10.0935(8) \text{ \AA}$ $c_0 = 8.5388(6) \text{ \AA}$ $V_0 = 753 \text{ \AA}^3$
 $Z = 2$ PG = P 3 1 c ; Parameter für Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, vor den thermischen Parametern ist 0.0 einzusetzen.

ATOM	X	Y	Z	B11	B22	B33	B23	B13	B12
PB	.7272(1)	.1349(1)	.00000(0)	050(1)	045(1)	059(1)	010(1)	006(1)	027(1)
O 1	.405(2)	.164(3)	.742(4)	04(3)	05(3)	05(4)	00(3)	01(2)	02(3)
O* 2	.66667(0)	.33333(0)	.052(5)	06(5)	06(5)	08(6)	0000(0)	0000(0)	03(5)
O 3	.269(2)	.467(2)	.983(3)	03(3)	03(3)	03(3)	00(2)	-01(2)	01(3)
O 4	.678(3)	.570(3)	.264(3)	07(3)	03(3)	03(3)	-00(2)	-00(3)	02(3)
O 5	.065(2)	.581(2)	.216(3)	03(3)	05(3)	06(4)	01(2)	01(3)	03(3)
O 6	.33333(0)	.66667(0)	.177(4)	02(4)	02(4)	05(6)	0000(0)	0000(0)	01(4)
O* 7	.137(3)	.131(3)	.680(4)	05(4)	06(4)	18(5)	01(3)	04(3)	04(3)
O 8	.615(2)	.620(2)	.005(3)	04(3)	05(3)	06(3)	-00(3)	-00(2)	04(3)
B 1	.00000(0)	.00000(0)	.204(7)	03(7)	03(7)	04(8)	0000(0)	0000(0)	02(7)
B 2	.434(5)	.134(4)	.412(6)	03(5)	05(6)	05(6)	01(3)	01(4)	02(6)
B 3	.301(4)	.500(4)	.153(4)	03(4)	03(4)	01(5)	-00(3)	-00(3)	01(5)
B 4	.604(4)	.577(4)	.691(4)	02(4)	04(4)	00(4)	00(4)	00(3)	01(4)

* = $(\text{OH})^-$ -Gruppen.

5.2. Strukturbeschreibung $3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Den größten Raum in dieser Struktur nimmt die $[\text{B}_6\text{O}_{16}]^{14-}$ - Borattetraedergruppe ein. Grundbauelemente sind sechs eckenverknüpfte Tetraeder, deren freie Spitzen nach oben zeigen (Abb. 78).

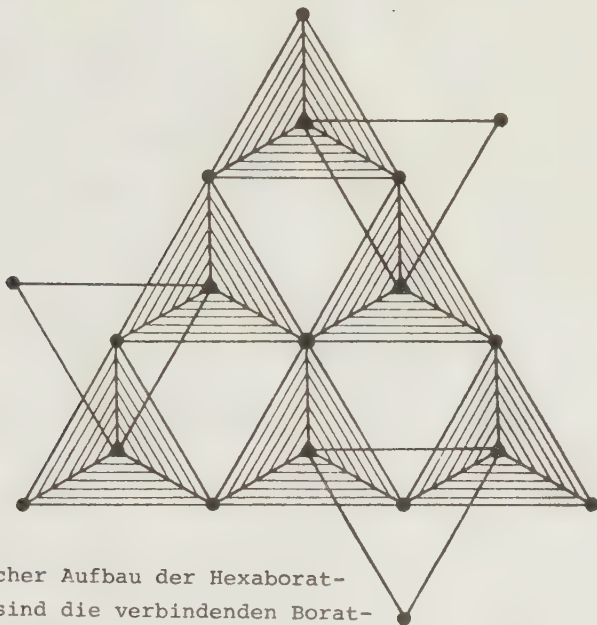


Abb. 78: Schematischer Aufbau der Hexaboratgruppe, angedeutet sind die verbindenden Boratdreiecke. Sie sind um 90° in die Zeichenebene geklappt worden. Boratome sind nicht gezeichnet.

Diese Hexaboratgruppe wird durch die in der Raumgruppe vorhandene Gleitspiegelebene c so in der Elementarzelle vervielfältigt, daß eine freie Ecke der durch Gleitspiegelung entstandenen zweiten Boratgruppe oberhalb von zwei benachbarten Tetraederspitzen der ersten Baugruppe liegt. Das so entstandene Sauerstoffdreieck wird durch ein Boratom zentriert. Über die neu entstandenen Boratdreiecke werden die einzelnen $[\text{B}_6\text{O}_{16}]^{14-}$ - Gruppen so verknüpft, daß ein Anionengerüst aufgebaut wird, an dem jedoch keine (OH)-Gruppen beteiligt sind. Das Anionengerüst hat demnach die folgende Strukturformel $[\text{B}_6\text{O}_7/\text{O}_{45}\langle\text{BO}_{1,5}\rangle_3]^{5-}$. Dieses Hexaboratgerüst, das in der Projektion längs $[001]$

durch große Dreiecke mit einer Kantenlänge von $\sim 7\text{\AA}$ dargestellt wird, enthält Kanäle, in die B(OH)_3 -Dreiecke eingelagert sind. Abb. (79)

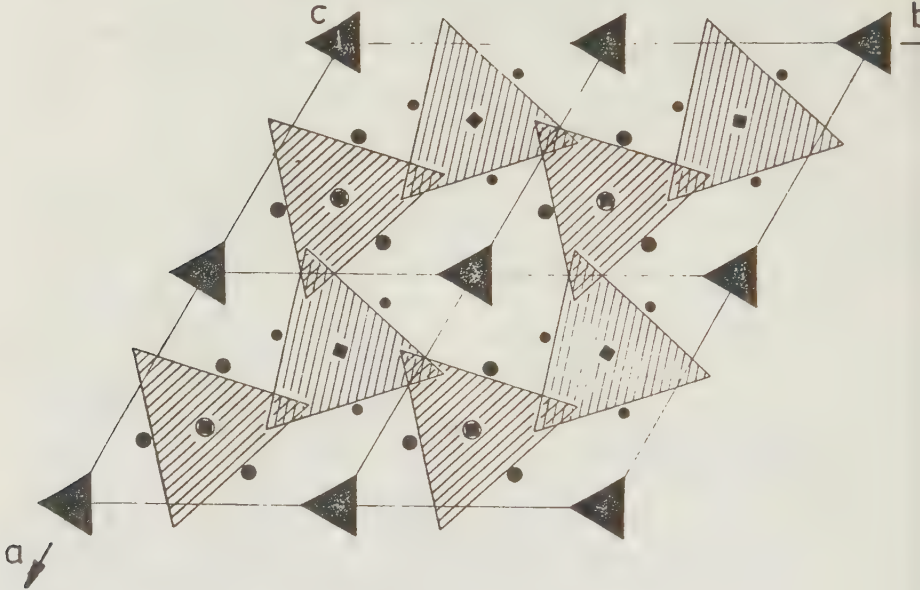


Abb. 79: Schematisierte Struktur des $3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gezeichnet sind vier Elementarzellen in einer Projektion längs $[00]$

große stark schraffierte Dreiecke = $[\text{B}_9\text{O}_{16}]^{5-}$ -Gruppen bei $z = 0.75$
 große schwachschraffierte Dreiecke = " " " $z = 0.25$

- ▲ = B(OH)_3 -Dreiecke bei $z = 0.25$ und $z = 0.75$
- = Bleiatome in der Höhe $z = 0$
- = Bleiatome in der Höhe $z = 0.50$
- ⊙ = $(\text{OH})^-$ -Gruppen in der Höhe $z = 0$
- = $(\text{OH})^-$ -Gruppen in der Höhe $z = 0.50$

In den Kanälen, die durch die "Großen Dreiecke" der $[\text{B}_9\text{O}_{16}]^{5-}$ -Gruppen gebildet werden, sind B(OH)_3 -Gruppen und Bleiatome eingelagert. Zwischen zwei in c -Richtung übereinander gestapelten $[\text{B}_9\text{O}_{16}]^{5-}$ -Gruppen liegt jeweils ein freies Hydroxylion.

Die noch in der Struktur vorhandenen Hydroxylionen $(OH)^-$ befinden sich ober- oder unterhalb der Mitte der Borattetraedergruppe. Ebenfalls in den Kanälen, hier paarweise aufgrund der Gleitspiegelebene c erscheinend, sind die Bleiatome angeordnet, die von 9 nächsten Sauerstoff-nachbarn in Form eines unregelmäßigen Polyeders umgeben werden. Die ausführliche Strukturformel des Bleiborats ist danach zu schreiben als $Pb_3 [\{ B_6 O_7 / O_{4,5} < BO_{1,5} >_3 \} B(OH)_3 OH]$.

5.3. Winkel und Abstände im $3PbO \cdot 5B_2O_3 \cdot 2H_2O$

Abstände Blei-Sauerstoff

Pb - O(1) :	2.46(3) Å
- O(2) :	2.41(1)
- O(3) :	2.93(2)
- O(4) :	2.88(2)
- O(5) :	2.78(3)
- O(5) :	2.74(3)
- O(7) :	2.87(4)
- O(8) :	3.05(2)
- O(8) :	2.68(2)

Mittelwert: 2.76 Å

Winkel und Abstände Bor-Sauerstoff

B(1) - O(7) : 1.37(3) Å (3x)

Winkel

Abstände Sauerstoff-Sauerstoff

O(7) - B(1) - O(7) : 120° O(7) - O(7) : 2.34 Å

B(2) - O(3) :	1.37(5) Å
- O(4) :	1.28(6)
- O(8) :	1.39(5)

Winkel	Abstände Sauerstoff-Sauerstoff
O(3) - B(2) - O(4) : $127.1^{\circ}(3.3)$	O(3) - O(4) : 2.38 Å
O(3) - B(2) - O(8) : $118.2^{\circ}(3.1)$	O(3) - O(8) : 2.38
O(4) - B(2) - O(8) : $114.4^{\circ}(3.0)$	O(4) - O(8) : 2.24

$$\Sigma: 359.7^{\circ}$$

B(3) - O(1) : 1.46(4) Å	Mittelwert:
- O(3) : 1.49(5)	1.46 Å
- O(5) : 1.39(6)	
- O(6) : 1.56(5)	

Winkel	Abstände Sauerstoff-Sauerstoff
O(1) - B(3) - O(3) : $109.5^{\circ}(2.4)$	O(1) - O(3) : 2.40 Å
O(1) - B(3) - O(5) : $108.1^{\circ}(2.8)$	O(1) - O(5) : 2.30
O(1) - B(3) - O(6) : $105.2^{\circ}(2.9)$	O(1) - O(6) : 2.39
O(3) - B(3) - O(5) : $117.5^{\circ}(3.0)$	O(3) - O(5) : 2.46
O(3) - B(3) - O(6) : $105.9^{\circ}(2.8)$	O(3) - O(6) : 2.43
O(5) - B(3) - O(6) : $110.0^{\circ}(2.3)$	O(5) - O(6) : 2.42

$$\Sigma: 656.2^{\circ}$$

B(4) - O(1) : 1.54(6) Å	Mittelwert:
- O(4) : 1.38(6)	1.50 Å
- O(5) : 1.46(4)	
- O(8) : 1.62(5)	

Winkel	Abstände Sauerstoff-Sauerstoff
O(1) - B(4) - O(4) : $113.6^{\circ}(3.0)$	O(1) - O(4) : 2.44 Å
O(1) - B(4) - O(5) : $108.9^{\circ}(2.8)$	O(1) - O(5) : 2.44
O(1) - B(4) - O(8) : $106.1^{\circ}(2.5)$	O(1) - O(8) : 2.53
O(4) - B(4) - O(5) : $111.0^{\circ}(2.7)$	O(4) - O(5) : 2.34
O(4) - B(4) - O(8) : $107.7^{\circ}(2.8)$	O(4) - O(8) : 2.43
O(5) - B(4) - O(8) : $109.3^{\circ}(2.3)$	O(5) - O(8) : 2.51

$$\Sigma: 656.6^{\circ}$$

5.4. Zuordnung der Struktur des $3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu den bisher bekannten Hexaboraten

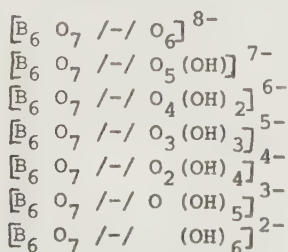
Im folgenden soll eine kurze Zusammenstellung derjenigen Strukturen gegeben werden, in denen Hexaboratgruppen nachgewiesen sind. Ersetzt man in der im vorhergehenden Teil beschriebenen Hexaboratgruppe Schritt für Schritt Borattetraeder durch Boratdreiecke, so entstehen 7 mögliche Kombinationen aus Tetraedern und Dreiecken von denen die drei stark umrandeten bisher bekannt sind.

	III			II I			
Tetraeder (T)	6	5	4	3	2	1	0
Dreiecke (D)	0	1	2	3	4	5	6

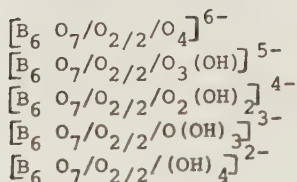
Die im weiteren Text verwendete Abkürzung (nTnD) gibt den Aufbau der Hexaboratgruppe aus n Tetraedern und n Dreiecken an.

- I) Die meisten Vertreter (insgesamt 10) mit Hexaboratgruppen gehören in die Gruppe, bei der das Polyanion aus drei Dreiecken und drei Tetraedern aufgebaut wird. Dabei sind hier sowohl (a) Insel-, (b) Ketten- wie auch (c) Schichtstrukturen nachgewiesen. Gebildet wird nach den bisherigen Erkenntnissen diejenige Phase, die am höchsten hydratisiert ist, Tabelle 13 gibt eine Zusammenstellung, in der ausführliche Strukturformeln verwendet wurden.

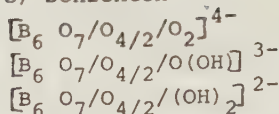
Tabelle 13: a) Inseln



b) Ketten



c) Schichten

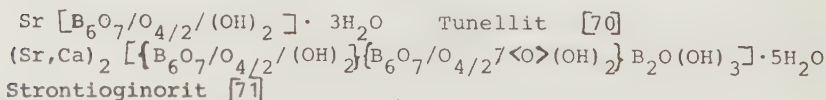


a) Bei den (3T3D) Insel-Hexaboraten (Abb.80 a) sind sieben Strukturen bisher bestimmt worden, von denen sich einige nur durch den Wassergehalt unterscheiden. Ein struktureller und kristallchemischer Zusammenhang zwischen diesen Boraten ist bisher noch nicht hergestellt worden.

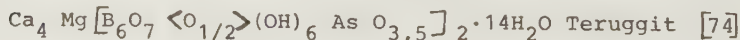
Mg $[\text{B}_6 \text{O}_7 (\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Aksait	[72] [4]
Mg $[\text{B}_6 \text{O}_7 (\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	synthetisch	[73] [63]
Mg $[\text{B}_6 \text{O}_7 (\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	synthetisch	[64]
Mg ₂ $[\text{B}_6 \text{O}_7 (\text{OH})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Mcallisterit	[65]
Na ₆ Mg $[\text{B}_6 \text{O}_7 (\text{OH})_6]_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Rivadavait	[66]
Ni $[\text{B}_6 \text{O}_7 (\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	synthetisch	[67]
K ₂ Co $[\text{B}_6 \text{O}_7 (\text{OH})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	synthetisch	[68]

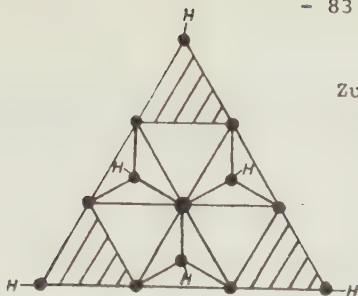
b) Bisher ist bei den (3T 3D) Ketten-Hexaboraten die Struktur des Aristarainits gelöst worden. $\text{Na}_2 \text{Mg} [\text{B}_6 \text{O}_7/\text{O}_2/2/(\text{OH})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Aristarainit [69] (Abb. 80 b)

c) Eine Hexaborat-Gruppe ist erstmalig von CLARK (1964) beim Mineral Tunellit nachgewiesen worden. Dieses gehört wie das Mineral Strontioginorit zu den (3T 3D) Schichtboraten. Beim letzteren ist eines der Wasserstoffatome durch eine $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$ Seitenkette ersetzt worden (Abb. 80 c)



II) Bei den (4T 2D)-Boraten ist lediglich das Mineral Teruggit bekannt. Eines der Wasserstoffatome dieses Insel-Hexaborats ist durch eine Arsenatgruppe ersetzt (Abb. 80 d):





Zu Abb. 80a-f: Boratdreiecke gestreift, gezeichnet sind die Sauerstoffatome (●) und die Wasserstoffatome, Boratome sind weggelassen

Abb. 80a:

Isolierte $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ -Gruppe
(3T 3D)

Abb. 80b:

Kettenverknüpfte $[\text{B}_6\text{O}_7/\text{O}_{2/2}/(\text{OH})_4]^{2-}$ -Gruppe
(3T 3D)

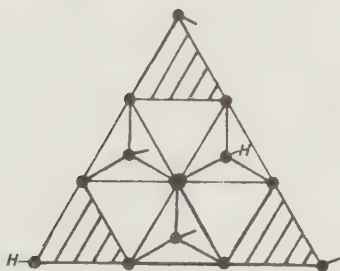
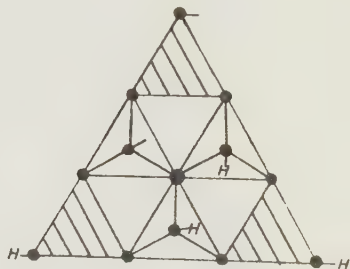


Abb. 80c: Schichtenverknüpfte
 $[\text{B}_6\text{O}_7/\text{O}_{4/2}/(\text{OH})_2]^{2-}$ -Gruppe
(3T 3D)

III) a) Ein (6T0D)-Hexaboratkomplex an den ein Boratdreieck angelagert ist, bildet nach den Angaben von DOWTY und CLARK (1973) die Grundeinheit im Borazit (Abb.80e). Ihre Angaben bestätigen im wesentlichen die Aussagen von ITO u. a. (1951) die beschreiben, daß im Borazit ein Anionengerüst aus Hexaboratkomplexen vorliegt in dessen Hohlräumen Metall- und Halogenidatome eingelagert sind.

b) Das jetzt bestimmte und auf den vorigen Seiten beschriebene Bleiborat hat einen ähnlichen Hexaboratkomplex wie das Borazit. Gleich ist die (6T OD) Baueinheit, jedoch sind hier je zwei benachbarte Tetraederspitzen über ein Boratdreieck verknüpft (Abb. 80f)

Es entsteht ein Boratgerüst in dessen Hohlräumen $B(OH)_3$ -Gruppen, Bleiatome und die freien Hydroxylgruppen eingelagert sind.

$Mg_3 [B_6O_7/O_{9/2}/(BO_{3/2})]$ Cl Borazit [75,76]

$Pb_3 [B_6O_7/O_{9/2}/^3<BO_{3/2}> \{B(OH)_3\}] OH$ synthetisch

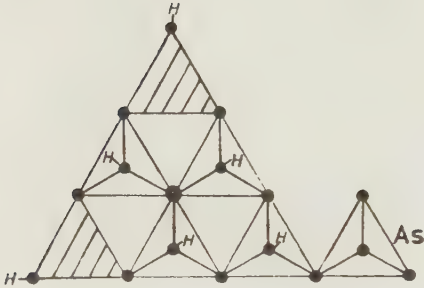


Abb. 80d: Isolierte
 $[B_6O_7/O_{1/2}/(OH)_6(AsO_{3,5})]^{5-}$
 Gruppe (4T 2D)

Abb. 80e: Gerüstartig verknüpfte
 $[B_6O_7/O_{9/2}/(BO_{3/2})]^{5-}$ -Gruppe
 (6T 0D)

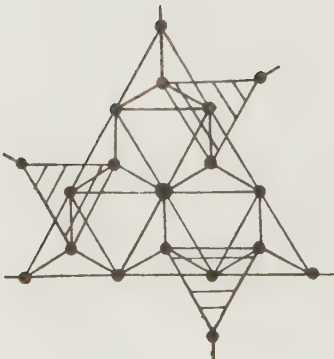
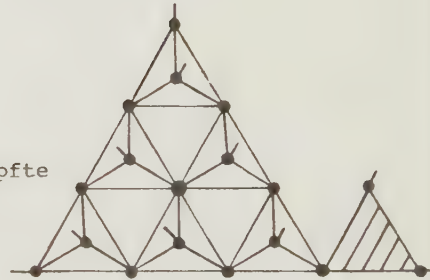


Abb. 80f: Gerüstartig verknüpfte
 $[B_6O_7/O_{9/2}/^3(BO_{3/2})]^{5-}$ -Gruppe
 (6T 0D)

6.1. Untersuchungen zum Bleiborat der vermuteten Zusammensetzung
" $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ "

Die folgenden Angaben zur Züchtung sind der privaten Mitteilung von Herrn Prof. Dr. KUZEL (1979) entnommen.

Begonnen wurde wie beim $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ mit der Züchtung aus der Schmelze. Dabei wurde versucht, röntgenbare Einkristalle des $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ durch Rekristallisation eines Glases gleicher Zusammensetzung zu erhalten. Diese Proben enthielten nur sehr feinkristallines Pulver, in dem neben anderen Bleiboraten als Hauptbestandteil $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ nachgewiesen werden konnte. Da nach dieser Methode keine röntgenbaren Einkristalle zu erhalten waren, wurde versucht, diese hydrothermal darzustellen. Als Ergebnis dieser Versuchsreihen lagen kleine, weiße, plattige Kristalle mit deutlich hexagonalem Habitus vor, jedoch von geringer Güte. Die Plättchen waren auf einem Reaktionssaum aufgewachsen, der den unveränderten Bleiboratglaskern umhüllte. DTA-Untersuchungen zeigten, daß es sich um ein wasserfreies Bleiborat handeln muß, das bei 496°C schmilzt. Pulvermessungen werden mit ausgelesenen aber nicht von allen Anwachsungen befreiten Einkristallen durchgeführt. Wegen der Vielzahl der Maxima in den Aufnahmen konnten jedoch keine eindeutigen Aussagen getroffen werden.

Deswegen wurden eingehendere Untersuchungen an einer ganzen Reihe von Einkristallen vorgenommen. Sie zeigten, daß die makroskopisch gleich aussehenden hexagonalen Plättchen zu zwei Phasen mit unterschiedlichen Elementarzellen gehören mußten, einem monoklinen Bleiborat I und einem orthorhombischen Bleiborat II. Von beiden Phasen ließen sich wegen der schlechten Qualität der Kristalle nur mangelhafte Filmaufnahmen herstellen. Es wurde der Versuch unternommen, über Diffraktometer-Messungen trotzdem Daten für eine Strukturbestimmung zu gewinnen. Doch zeigten symmetrisch äquivalente Reflexe Abweichungen bis zu einem Faktor 5 der Intensität. Daher werden sowohl die Gitterkonstanten als auch die angenommene Symmetrie als unsicher angesehen. Für die Lösung dieser Probleme ist eine Neuzüchtung dieser kristallinen Phasen von hinreichender Größe und Güte erforderlich. Dies übersteigt jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit.

III. Borate als dichteste Kugelpackungen

1. Vorbemerkungen

In Abschnitt III soll an einigen ausgewählten Beispielen verdeutlicht werden, daß es möglich ist, neben bisher in der Literatur bekannten Beispielen (HELLNER (1979) [78] ; PREWITT u. SHANNON (1968) [79] ; MAREZIO u. REMEIK (1966) [80]) eine ganze Reihe weiterer Borate als zum Teil ausgedünnte verzerrte Kugelpackungen zu beschreiben. Dabei sind bei einigen Strukturen, so beim $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, die Metall-Ionen als Teile der Packung anzusehen, bei anderen, beispielsweise dem $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, besetzen die Metall-Ionen Lücken in den Sauerstoffpackungen. Für eine deutliche Darstellung der Bauprinzipien sind bei allen Strukturen Idealisierungen wie Verschiebung in den Lageparametern, Aufhebung von Bindungen (beispielsweise in Boratgruppen), Vergrößerungen von Ionenradien oder Auffüllung von Lücken notwendig. Bei Berechnungen der Elementarzellen in den "Idealstrukturen" sowie bei den Angaben über Basistransformationen wurde von einem gewichteten Radius der Packungsatome ausgegangen.

2. Struktur $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ als ausgedünnte hexagonal dichteste Kugelpackung

Die unter II A19 beschriebene Struktur des $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ist in Abb. (81) noch einmal in einer Projektion längs c dargestellt.

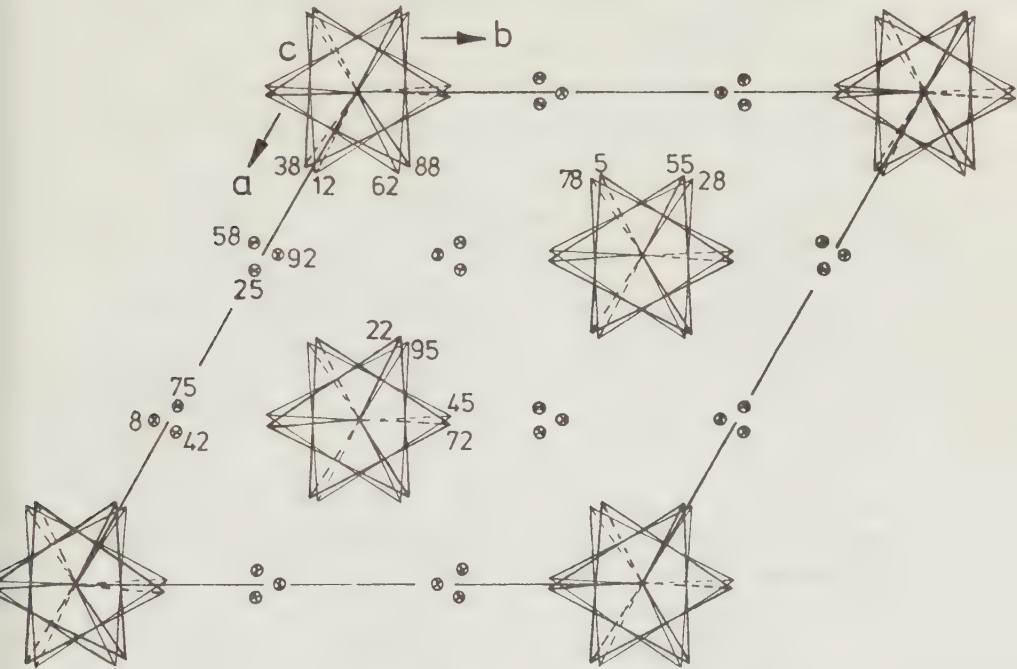


Abb. 81: Struktur des $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ in einer Projektion parallel $[001]$. Die Boratome in der Mitte der planaren Sauerstoffdreiecke wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Höhenangaben in z.100.
 $\otimes$ = Calciumatome

Es soll im weiteren gezeigt werden, daß sich diese Struktur als ausgedünnte hexagonal dichteste Kugelpackung beschreiben läßt. Aufgeteilt ist die Beschreibung in die folgenden vier Abschnitte:

- 1) Idealisierungen und Kugelpackung
- 2) Beschreibung der nicht besetzten Kugelpackungsplätze
- 3) Beschreibung der Gesamtstruktur und kristallchemischen Einordnung
- 4) Vergleich zur Struktur der $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$

2.1. Idealisierungen

Die Idealisierung der Struktur des $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ wird in drei Einzelschritten erfolgen. Der gewichtete Packungsradius beträgt bei einem Radius von $1.42 \text{ \AA}$ für O^{2-} und $1.12 \text{ \AA}$ für Ca^{2+} (Shannon und Prewitt (1969, 1970) [81, 82] .

$$R = 1/3 (2 \cdot 1.42 + 1 \cdot 1.12) = 1.32 \text{ \AA}$$

Im ersten Schritt werden kleine Verschiebungen in den Lageparametern und damit Vereinfachungen in der Darstellung vorgenommen:

$3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	:	$R\bar{3}c$	$a_{\text{gef}} = 8.64 \text{ \AA}$	$c_{\text{gef}} = 11.85 \text{ \AA}$	
Ca	0.35806	0.0000	0.25	$= \frac{1}{3} \frac{1}{4}$	: 0.21 \AA
O	0.1658	0.0127	0.11509	$= \frac{1}{6} \frac{1}{8}$	: 0.39 \AA
B	0.0000	0.0000	0.1178	$= 0 \frac{1}{8}$	: 0.41 \AA
					(Verschiebung)

Nach dieser Idealisierung entstehen unvollständige hexagonale Netze, in denen die z-Parameter der Boratbausteine um $1/24$ um einen Mittelwert schwanken (Abb. 82).

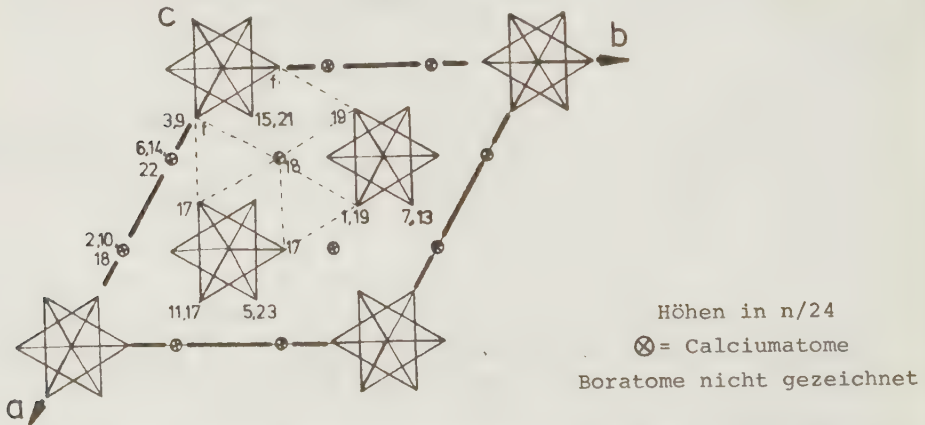


Abb. 82: Erster Idealisierungsschritt bei der Struktur des $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Deutlich zu erkennen ist das Hexagon in der Höhe $18/24$ es fehlt ein Boratdreieck (f) in der Höhe $18/24$ (Beispiel).

Diese Netze sind nach Art einer hexagonal dichtesten Kugelpackung gestapelt. Die Schwankung wird in einem weiteren Idealisierungsschritt aufgehoben. Die Verschiebung ist mit $\sim 0.5 \text{ \AA}$ größer als die vorhergegangene. In der vereinfachten Struktur sind die z-Koordinaten dann nur noch ganzzahlige Zwölftel (Abb. 83).

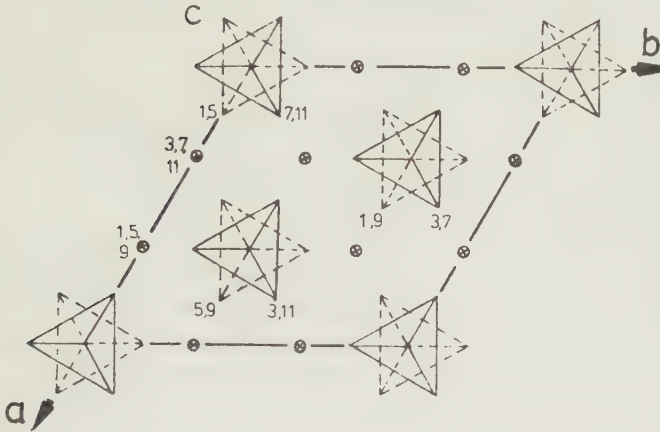


Abb. 83: Zweiter Idealisierungsschritt in der Struktur des $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_4$.
Höhen in $n/12$
 $\otimes$ = Calciumatome
Boratome nicht eingezeichnet.

Dem dritten Idealisierungsschritt liegen folgende Überlegungen zugrunde. Die gesuchte Kugelpackung wird in der Realstruktur durch das Vorliegen von Bindungen mit teilweise homöopolarem Charakter wie im Boratdreieck, durch Auftreten von Lücken sowie durch die unterschiedliche Größe von zur Packung gehörenden Ionen verzerrt. Diese Verzerrung wird sich aber nicht nur in den Lageparametern niederschlagen, sondern auch die Größe der Gitterkonstanten beeinflussen. Die Elementarzelle der hexagonal dichtesten Packung hat bei dem angenommenen Teilchenradius die Abmessungen $a_h = 2.64 \text{ \AA}$, $c_h = 4.36 \text{ \AA}$. Transformiert man auf die H-Aufstellung d. h. auf die lange Diagonale in der hexagonalen Masche und verdoppelt man die neue a-Gitterkonstante und verdreifacht c entsprechend, so erhält man $a_c = 9.15 \text{ \AA}$ und $c_c = 12.90 \text{ \AA}$. Ein Vergleich mit den gefundenen Gitterkonstanten $a_{\text{gef}} : 8.64 \text{ \AA}$; $c_{\text{gef}} : 11.85 \text{ \AA}$ zeigt, daß die idealisierte Kugelpackung um etwa 6% aufgeweitet ist. Die Ca^{2+} - und O^{2-} -Verteilung ist also

eine ausgedünnte hexagonal dichteste Kugelpackung, die sich durch E_{v223} beschreiben läßt. Das Symbol ist folgendermaßen zu interpretieren: Man halbiere $\underline{a}$ und $\underline{b}$ und drittelle $\underline{c}$ (die Basisvektoren der Idealstruktur), mache anschließend die v-Transformation auf die H-Zelle rückgängig, dann erhält man die hexagonal dichteste Kugelpackung in der Normalaufstellung, beschrieben durch das Grundsymbol E (Abb. 84).

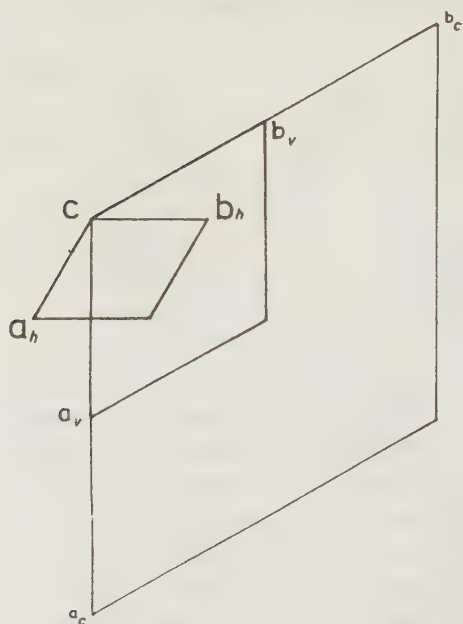


Abb. 84: Zusammenhang zwischen der Zelle der hexagonal dichtesten Kugelpackung (Index h), der H-transformierten Zelle (Index v) und der "Idealzelle" des $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (Index c).

2.2. Beschreibung der nicht besetzten Kugelpackungsplätze

Die Abbildungen (85 a-c) fassen jeweils zwei Schichten der ausgedünnten hexagonal dichtesten Kugelpackung zusammen, das Netz, das durch gestrichelte Linien verknüpft ist, liegt um $1/6$ oberhalb des Netzes der Zeichenebene. Wie man in den Abbildungen erkennen kann, ist innerhalb der Elementarzelle aus jedem Netz ein Dreieck entfernt. Zeichnet man die herausgenommenen Dreiecke in eine Projektion der ganzen Zelle, so erhält man die in Abb. 85 d wiedergegebene Anordnung. Bei der Beschreibung dieser Lücken kann man auf zwei Weisen verfahren:

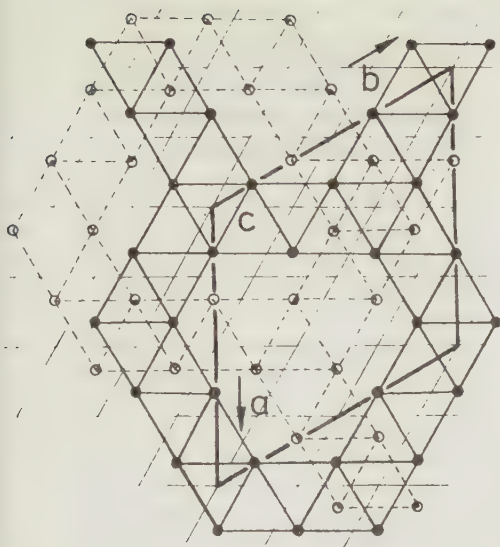


Abb. 85 a: Zusammengefaßte Kugellagen in $1/12$ und $3/12$ (z).

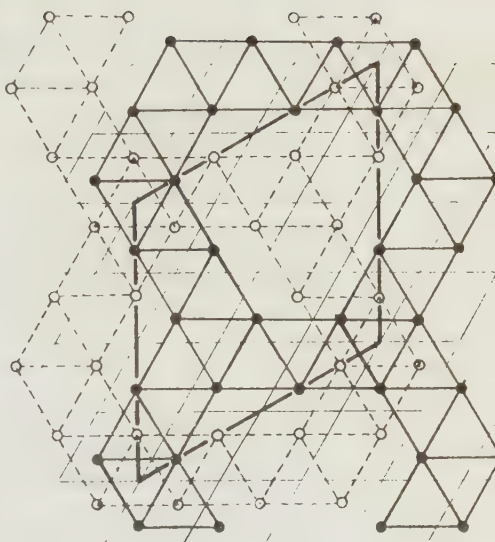


Abb. 85 b: Zusammengefaßte Kugellagen in $5/12$ und $7/12$ (z).

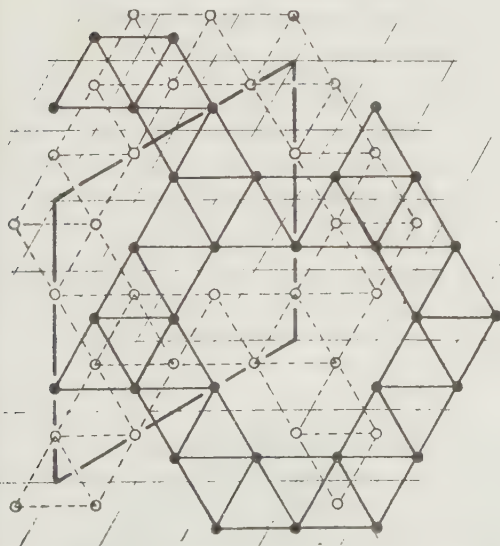


Abb. 85 c: Zusammengefaßte Kugellagen in $9/12$ und $11/12$ (z).

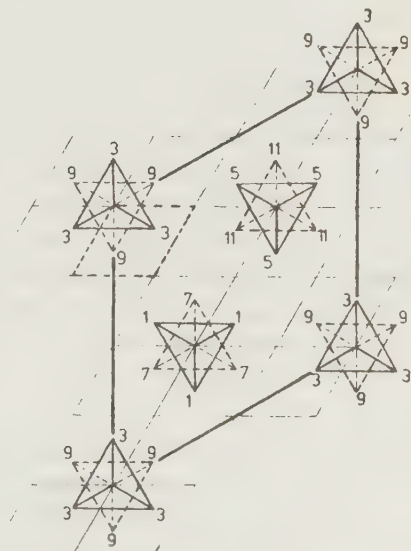


Abb. 85 d: Unbesetzte Borat-dreiecke.

Zu Abb. 85 a-c: Durchgezeichnete Dreiecke sowie die ausgefüllten Kreise gehören zur tieferliegenden Kugellage. Angedeutet ist die Elementarzelle der hexagonal dichtesten Kugelpackung.

- a) Beschreibt man die Mittelpunkte der herausgenommenen Dreiecke, so bilden diese Schwerpunkte zwei Punktanordnungen R, an die entgegengesetzt orientierte Dreiecke geheftet sind. Die eine Anordnung beginnt in $00\frac{1}{4}$, die andere in $00\frac{3}{4}$. Man erhält dann als ganzes

$$E_{V223} = 00\frac{1}{4} R \triangle$$

- b) Will man die Ausdünnung der hexagonal dichtesten Kugelpackung präziser beschreiben, dann sind die Eckpunkte der Dreiecke anzugeben:

$$E_{V223} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \ 0 \ \frac{3}{4}, \ \frac{1}{6} \ \frac{1}{6} \ \frac{1}{4} \\ 0 \ \frac{1}{6} \ \frac{3}{4}, \ 0 \ \frac{5}{6} \ \frac{1}{4} \\ \frac{5}{6} \ \frac{5}{6} \ \frac{3}{4}, \ \frac{5}{6} \ 0 \ \frac{1}{4} \end{array} \right\} R$$

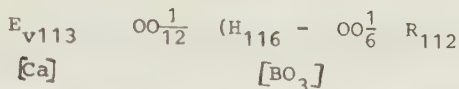
2.3. Vollständige Beschreibung der Struktur des $3CaO \cdot B_2O_3$ und kristallchemische Einordnung

Für einen kristallchemischen Vergleich ist es interessant, nicht nur die ausgedünnte hexagonal dichteste Kugelpackung zu beschreiben, sondern auch die Verteilung der Anionen und Kationen auf die besetzten Kugelpackungsplätze sowie die Verteilung der Bor im Gesamtgerüst.

Betrachtet man zunächst die Calciumatome, so bilden sie formal bei Betrachtung ihrer Koordinaten eine hexagonal dichteste Kugelpackung, deren Netze soweit auseinandergezerrt sind, daß die BO_3 -Dreiecke eingelagert werden können. Die Gitterkonstante dieser Netze ist $a/\sqrt{3}=4.99 \text{ \AA}$, in c-Richtung ist die Gitterkonstante zu dritteln $c/3=3.95 \text{ \AA}$, das Achsenverhältnis ist also von 1.63 auf 0.79 gesunken. Beschreibt man die Verteilung in Bezug auf die Zelle der Struktur, so erhält man E_{V113} .

Versucht man die Bor-Lagen zu beschreiben, so bilden sie ein hexagonales Gitter in H-Aufstellung mit $c' = \frac{1}{6}c$, also H_{116} aus dem $\frac{1}{3}$ der Gitterpunkte entfernt wurde. Die entfernten Gitterpunkte bilden ein Rhomboedermuster mit halber Gitterkonstante c, beginnend bei $00\frac{1}{6}$, also gilt für die Borlagen $H_{116} = (00\frac{1}{6}) R_{112}$. Die Anordnungen der Ca- und Bor-Atome sind um $\frac{1}{12}$ gegeneinander verschoben. Betrachtet man die Bor-Plätze als Zentren von BO_3 -Dreiecken,

läßt sich die Gesamtstruktur auch wie folgt beschreiben:



In einem hexagonal dichtesten Netz gibt es doppelt so viel Dreieckslücken wie Punkte in der Masche. Da nur $\frac{2}{3}$ soviel Boratgruppen wie Calciumatome in der Elementarzelle vorhanden sind, ist jedes dritte Ca-Dreieck durch eine BO_3 -Gruppe zentriert. Dabei entsteht die beschriebene Aufweitung im Netz.

2.4. Kurzer Vergleich der Strukturen des $Cs_3 Tl_2 Cl_9$ und des $3CaO \cdot B_2O_3$

Die gleiche hexagonale dichteste Kugelpackung E_{v223} , jedoch ohne deutliche Verzerrungen und ohne Lücken ist in der Struktur des $Cs_3 Tl_2 Cl_9$ verwirklicht. (HOARD u. GOLDSTEIN (1935) [83]; POWELL u. WELLS (1935) [84]). Dabei bauen die Caesium- und Chlor-Atome die dichteste Kugelpackung der Zusammensetzung A_3X_9 auf, die Thallium-Atome besetzen $\frac{1}{6}$ der Oktaederlücken. Calcium- und Caesium-Atome bilden in den Kugelpackungen gleiche Verteilungen Abb. (86).

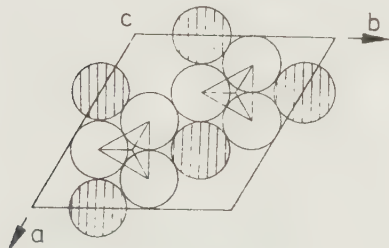


Abb. 86 a

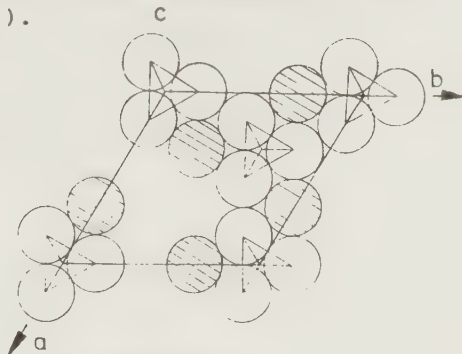


Abb. 86 b



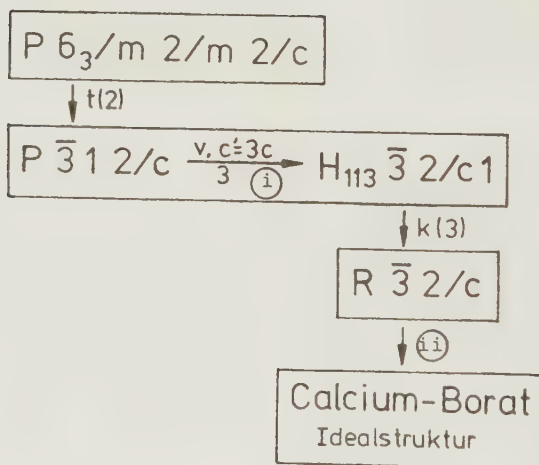
Abb. 86 c

zu Abb. 86 a,b: Kugellagen im $3CaO \cdot B_2O_3$ bei (a) = $00\frac{1}{12}$ und (b) = $00\frac{3}{12}$, Calciumatome gestrichelt.

zu Abb. 86 c: Dichteste Kugellagen in der Struktur des $Cs_3 Tl_2 Cl_9$ (nach [84]), Cs schraffiert, zweite Schicht in der Höhe $\frac{1}{6}$.

2.5. Symmetrieabbau in der Kugelpackung

Der Symmetriezusammenhang zwischen der hexagonal dichtesten Kugelpackung und der "Idealstruktur" des $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ läßt sich in drei Einzelschritte aufteilen. Zuerst wird ein "translationengleicher" Abbau von $P6_3/m\ 2/m\ 2/c$ auf die Untergruppe $P\bar{3}\ 1\ 2/c$ vorgenommen. Durch v-Transformation und eine Verdreifachung der c-Gitterkonstanten geht $P\bar{3}\ 1\ 2/c$ in $H_{113}\ \bar{3}\ 2/c\ 1$ über, worin $R\bar{3}\ 2/c$ als klassengleiche Untergruppe enthalten ist. Dabei sind die neuen Zellparameter a_v , b_v als lange Diagonale in der Ausgangszelle gestrichelt gezeichnet. Im dritten Schritt wird durch Verdoppelung der a_v - bzw. b_v -Gitterkonstanten und anschließender Ausdünnung der Übergang auf die "Idealstruktur" des Calciumborats vorgenommen.



Symmetrieabbau für die Kugelpackung der "Idealstruktur" des Calcium-Borats.

t,k = "translationengleicher" bzw. "klassengleicher" Untergruppenabbau

(n) = Index der Gruppe

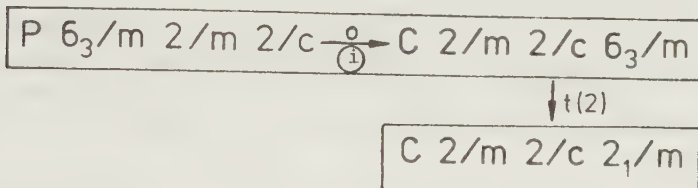
i = Transformation in die H-Aufstellung, Verdreifachung von (Siehe dazu Abb. 84)

ii = Achsenverdoppelung mit $a' = 2a$ und $b' = 2b$, anschließend Ausdünnung

3. Symmetrieabbau und Lücken der hexagonal dichtesten Kugelpackung

3.1. Symmetrieabbau in die orthorhombische Raumgruppe $C m c m$

Den drei im folgenden behandelten Strukturen Nickelborat, Olivin und Bleidiborat liegt jeweils eine leicht verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung mit orthorhombischer Symmetrie zugrunde. Deshalb soll vorab der Untergruppenabbau in die höchstsymmetrische orthorhombische Raumgruppe beschrieben werden. Ausgangspunkt ist die Raumgruppe der hexagonal dichtesten Kugelpackung $P6_3/m m c$. Durch eine o-Transformation mit $a_{oh} = a_h + b_h$, $b_{oh} = -a_h + b_h$ und $c_{oh} = c_h$ gelangt man zur orthohexagonalen Aufstellung $o C 2/m 2/c 6_3/m$. Durch Symmetrieabbau erhält man die orthorhombische Raumgruppe $Cmcm$. Auf Grund des Bravais-Gitters C liegen als weitere Symmetrieelemente in a -Richtung eine Gleitspiegelebene b und in b - und c -Richtung jeweils eine Gleitspiegelebene n vor. Dezentrierung führt dann auf eine der klassengleichen Untergruppen von $Cmcm$.



Symmetrieabbau der hexagonal dichtesten Kugelpackung in die orthorhombische Raumgruppe $C 2/m 2/c 2_1/m$.

t = "translationengleicher" Untergruppenabbau

(n) = Index der Gruppe

i = Transformation in die orthohexagonale Aufstellung
(Siehe dazu Abb. 87)

3.2. Lücken in der hexagonal dichtesten Kugelpackung

Da die Diskussion der Lückenbesetzung in den folgenden drei Strukturen breiten Raum einnimmt, sollen bereits vorab die Lücken und ihre Lagen in der hexagonal dichtesten Kugelpackung beschrieben werden.

Die größtmöglichen Lücken in dieser Packung sind Oktaeder, die das Besetzungsmuster P_{112} bilden. Als Beispiel läßt sich die NiAs-Struktur anführen, in der die Nickelatome die Oktaederlücken in der hexagonal dichtesten Kugelpackung der Arsenatome besetzen.

Die Tetraederlücken bilden ein Besetzungsmuster analog zu zwei Bauverbänden E, die um $\pm O O \frac{3}{8}$ gegen den Ursprung verschoben sind. Beispiel hierfür ist die ZnO-Struktur, in der die Zinkatome die Hälfte der Tetraederlücken in der Sauerstoffpackung besetzen.

Die 16 in der Elementarzelle der hexagonal dichtesten Kugelpackung vorhandenen Dreieckslücken lassen sich in drei Teilmengen aufteilen:

- a) Die Lücken zwischen flächenverknüpften Oktaedern in der Kugelpackung bilden ein Besetzungsmuster $O O \frac{1}{4} P_{112}$.
- b) Die Lücken zwischen flächenverknüpften Tetraedern bilden ein Besetzungsmuster analog zum Bauverband E, das um $O O \frac{1}{2}$ gegen den Ursprung verschoben ist. Diese insgesamt 4 Dreieckslücken sind parallel zur Stapelrichtung angeordnet, liegen also innerhalb der dichtesten Kugellagen.
- c) Die verbleibenden 12 Lücken zwischen flächenverknüpften Oktaedern und Tetraedern führen jeweils zu benachbarten Kugellagen, liegen auf Spiegelebenen und bilden ein Besetzungsmuster .m. $O O \frac{1}{4}$.2. $Pc E_{3xx}^{2z}$ mit $x = 2/9$ und $z = 4/9$. Die Dreieckslücken dieser Gruppe werden im folgenden nicht weiter betrachtet.

Die 12 linearen "Lücken" liegen auf den Mitten der Kanten zu den Nachbaratomen. Die Lücken, die zu den Atomen in benachbarten Netzen führen, bilden das Besetzungsmuster N_{112} . Mit N ist derjenige Bauverband beschrieben, der das Dreiecks-Sechsecknetz aufbaut. Die linearen Lücken zu den Atomen des gleichen Netzes lassen sich als $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4} N + \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4} N$ beschreiben. Die letztgenannten Lücken werden im folgenden nicht weiter betrachtet.

In der anschließend verwendeten orthohexagonalen Aufstellung sind die Besetzungsmuster der Lücken dann wie folgt zu beschreiben:

Anz. bezog. auf die orthohexago- nale Aufstellung	Art der Lücke	hexagonal	orthohexagonal
4	Oktaeder	P_{112}	C_{112}
8	Tetraeder	$\pm(00\frac{3}{8})E$	$\pm(00\frac{3}{8})E_o$
8	Dreiecke	$00\frac{1}{4}P_{112}$ $00\frac{1}{2}E$	$00\frac{1}{4}C_{112}$ $00\frac{1}{2}E_o$
12	Hantel	N_{112}	N_{o112}

3.3. Größe der orthohexagonalen Zelle bei einer Sauerstoff- packung

Die hexagonale Zelle hat bei einem zugrunde gelegten Packungsradius der Sauerstoffatome von $1.43 \text{ \AA}$ die Abmessungen $a_h = 2.86 \text{ \AA}$ und $c_h = 4.66 \text{ \AA}$. Durch die Transformation in die orthohexagonale Aufstellung erhält man dann eine Elementarzelle mit $a_{oh} = 2.86 \text{ \AA}$, $b_{oh} = 4.95 \text{ \AA}$ und $c_{oh} = 4.66 \text{ \AA}$. Diese Zelle wird den folgenden Überlegungen zugrunde gelegt.

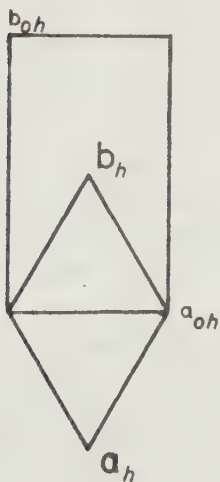


Abb. 87: Zusammenhang zwischen der Zelle der hexagonal dichtesten Kugelpackung (Index h) und der orthohexagonalen transformierten Zelle (Index oh).

4. Struktur des $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ als hexagonale Kugelpackung und ihre Verwandtschaft zur Struktur des Olivins

In (Abb. 88) ist die bereits unter II A 17 beschriebene Struktur des $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, noch einmal in einer Projektion parallel zu $[100]$.

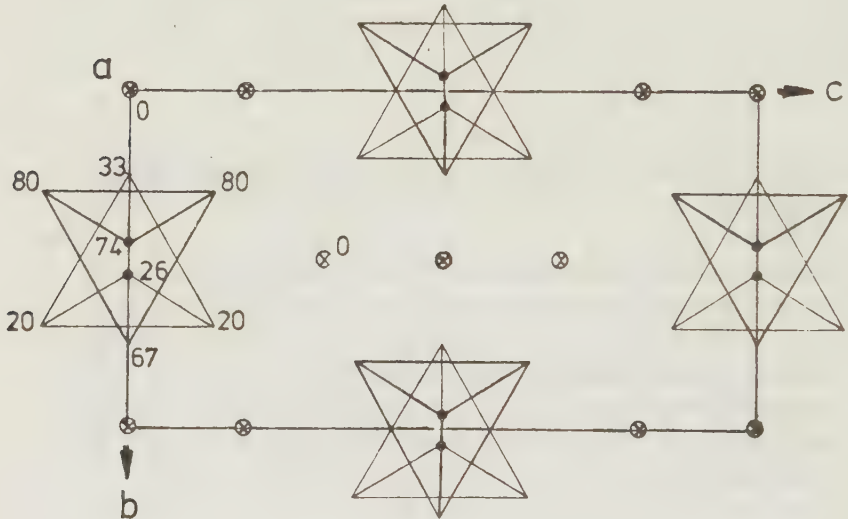


Abb. 88: Die Struktur des $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ in einer Projektion parallel zu $[100]$. Höhenangaben in $x \cdot 100$.

● = Boratome ⊗ = Nickelatome

Nach SADANAGA ist die von ihm gelöste Struktur des $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, das wiederum isomorph zum Nickelborat ist, dem Olivin (Mg_2SiO_4) verwandt. Diese Verwandtschaft wird im folgenden eingehender untersucht.

Begonnen wird mit einer Beschreibung der "Idealstrukturen" mit den ihnen zugrunde liegenden hexagonal dichtesten Kugelpackungen und den dort vorhandenen Lücken. Die Gemeinsamkeiten und die Unterschiede in den Strukturen des Nickelborats und des Olivins werden dann an Hand der Besetzungen der Lücken eingehend diskutiert.

4.1. Idealisierungen

Für die Idealisierungen in den Strukturen des Nickelborats und des Olivins wird für Sauerstoffatome ein Packungsradius von $1.43 \text{ \AA}$ zugrunde gelegt. Gleichzeitig wird eine Achsenvertauschung so durchgeführt, daß ein einfacher Übergang von der hexagonal dichtesten Kugelpackung in die "Idealstruktur" möglich ist. Die kleinen Verschiebungen in den Lagen beim $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und beim Mg_2SiO_4 führen auf die folgenden vereinfachten Parameter:

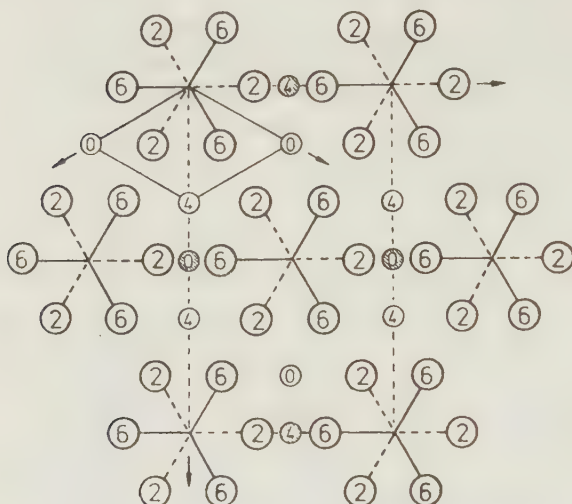
$3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$		Pmnn	$a_{\text{gef}} = 8.30\text{\AA}$	$b_{\text{gef}} = 4.46\text{\AA}$	$c_{\text{gef}} = 5.40\text{\AA}$	
O(1)	0.0000	0.2464	$0.3254 = \frac{11}{64}$	$= \frac{23}{34}$	:	$0.54 \text{ \AA}$
O(2)	0.1402	0.7002	$0.2015 = \frac{121}{634}$	$= \frac{113}{664}$	:	$0.37 \text{ \AA}$
Ni(1)	0.0000	0.0000	$0.0000 = 000$	$= \frac{11}{22}$	:	$0.00 \text{ \AA}$
Ni(2)	0.3154	0.5000	$0.0000 = \frac{11}{32}0$	$= \frac{1}{3}0\frac{1}{2}$	:	$0.15 \text{ \AA}$
B	0.0000	0.5480	$0.2555 = \frac{11}{24}$	$= 00\frac{3}{4}$	:	$0.22 \text{ \AA}$
						(Verschiebung)

- Die Verschiebung um $0\frac{11}{22}$ (angegeben in Spalte 3) vereinfacht den Symmetrieabbau aus der hexagonal dichtesten Kugelpackung in die "Idealstruktur" und erleichtert den Vergleich zwischen Nickelborat und Olivin.

Mg_2SiO_4		Pmnb	$a_{\text{gef}} = 5.99\text{\AA}$	$b_{\text{gef}} = 10.21\text{\AA}$	$c_{\text{gef}} = 4.76\text{\AA}$	
O(1)	0.25	0.08	$-0.25 = \frac{1}{4}$	$\frac{11}{42} - \frac{1}{4}$	:	$0.03 \text{ \AA}$
O(2)	0.25	0.42	$0.25 = \frac{1}{4}$	$\frac{15}{424}$	:	$0.03 \text{ \AA}$
O(3)	0.00	0.17	$0.25 = \frac{11}{64}$		:	$0.03 \text{ \AA}$
Mg(1)	0.00	0.00	$0.00 = 000$		:	$0.00 \text{ \AA}$
Mg(2)	0.25	0.28	$0.00 = \frac{11}{44}0$		:	$0.31 \text{ \AA}$
Si	0.25	0.10	$0.40 = \frac{1}{4}\frac{13}{28}$		:	$0.21 \text{ \AA}$
						(Verschiebung)

- (Struktur: BRAGG u. BROWN (1926) [85], Idealisierungen entnommen aus EWALD u. HERMANN (1931) [86])

Beide Strukturen sind in Projektionen parallel zu $[001]$ in Abb. (89 a u. b) dargestellt, die z-Koordinaten sind nur noch ganzzahlige Achtel.



Zu Abb. 89 a und b:
Höhenangaben in $n/8$

⊙_n = O^{2-} -Ionen

⊙_n = Me^{2+} -Ionen

Eingezeichnet sind die hexagonalen Elementarzellen (durchgezogene Linien).

Abb. 89 a: "Idealstruktur" des $3NiO \cdot B_2O_3$

⊙_n = Ni^{2+} (1)-Ionen auf Zwischenplätzen

⊙_n = Ni^{2+} (2)-Ionen in Oktaederlücken

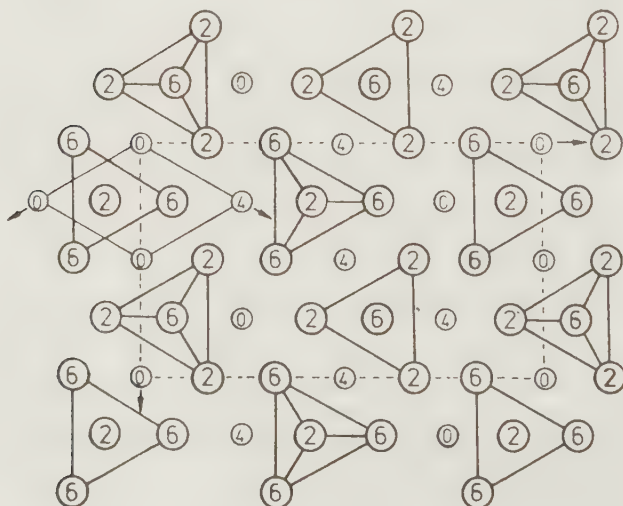


Abb. 89 b: "Idealstruktur" des Mg_2SiO_4

Alle Me^{2+} -Ionen in Oktaederlücken.

Zur idealisierten Zelle des $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ gelangt man durch Verdreifachung der orthohexagonalen a-Gitterkonstanten. Als Transformation von der Elementarzelle der hexagonal dichtesten Kugelpackung in die "Idealzelle" des $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ findet man so:

$$\begin{aligned} a_c &= 3(a_h + b_h) \\ b_c &= -a_h + b_h \\ c_c &= c_h \end{aligned} = a_h \ b_h \ c_h \begin{pmatrix} 3 & -1 & 0 \\ 3 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = a_c \ b_c \ c_c$$

Ein Vergleich von berechneten und gefundenen Zellparametern macht deutlich, daß das Volumen der idealisierten Zelle um 1 % kleiner als das wirkliche Volumen ist. Bezeichnet E_0 die orthohexagonale Aufstellung der dichtesten Kugelpackung, so lassen sich die Sauerstoffatome im Nickelborat durch E_{0311} beschreiben.

Die idealisierte Zelle des Olivins erhält man durch Verdoppelung der orthohexagonalen a- und b-Gitterkonstanten. Als Transformation findet man:

$$\begin{aligned} a_c &= 2(a_h + b_h) \\ b_c &= 2(-a_h + b_h) \\ c_c &= c_h \end{aligned} = a_h \ b_h \ c_h \begin{pmatrix} 2 & -2 & 0 \\ 2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = a_c \ b_c \ c_c$$

Vergleicht man die wirkliche und die abgeleitete Elementarzelle miteinander, so zeigt sich, daß das Volumen der idealisierten Struktur um 10 % kleiner ist. Die hexagonal dichteste Sauerstoffkugelpackung im Olivin läßt sich durch E_{0221} beschreiben.

4.2. Beschreibung der Lücken, ihrer Besetzung und der Gesamtstruktur des Nickelborats und des Olivins

In der idealisierten Struktur des $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ sind $n = 12 \text{ O}^{2-}$ -Ionen enthalten. Die Oktaederlücken sind in Form des Besetzungs-

musters C_{312} angeordnet. Die 2 n Tetraederlücken bilden ein dem Bauverband E analoges Muster $\pm(OO\frac{3}{8})E_{O311}$, die 2 n Dreiecks-
lücken lassen sich beschreiben als $OO\frac{1}{4}C_{312} + OO\frac{1}{2}E_{O311}$.

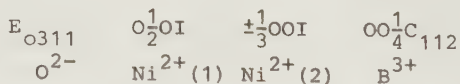
Die im Muster C_{312} angeordneten 12 Oktaederlücken zerfallen unter der Symmetrie $Pm\bar{n}$ in die folgenden vier Punktlagen von denen jedoch nur die letztgenannte besetzt ist.

i	2c	(2/m)	:	000
ii	2d	(2/m)	:	$OO\frac{1}{2}$
iii	4e	(2)	:	$x\frac{1}{2}0$
iiii	4f	(2)	:	x00

Die Punktlagen 2c und 2d bilden jeweils den Bauverband I. Den Punktlagen 4e und 4f liegt ebenfalls der Bauverband I zugrunde, jedoch sind beide längs der zweizähligen Achse aufgespalten.

Mit dem Parameter $x = \frac{1}{3}$ bilden die vier $Ni^{2+}(2)$ auf der Punktlage 4f den Bauverband $\pm\frac{1}{3}00$ I. Bereits hier wird deutlich, daß das $Ni^{2+}(1)$ in der Idealstruktur keine Oktaederlücke besetzt sondern auf einer linearen Lücke liegt, gebildet wird der Bauverband I.

Von den Teilmengen, die unter Anwendung der Symmetrie $Pm\bar{n}$ aus dem Besetzungsmuster $OO\frac{1}{4}C_{312} + OO\frac{1}{2}E_{O312}$ der planaren Dreiecks-
lücken entstehen, sei lediglich die Punktlage 4g(m) 0yz betrachtet. Mit den Parametern $y = 0$ und $z = \frac{1}{4}$ bilden die Boratome auf dieser Punktlage ein Besetzungsmuster $OO\frac{1}{4}C_{112}$. Die Gesamtstruktur des $3NiO \cdot B_2O_3$ läßt sich also beschreiben als



Die Oktaederlücken im Olivin bilden das Besetzungsmuster C_{222} . Die Tetraederlücken lassen sich durch eine Summe zweier Bauverbände E als $\pm OO\frac{3}{8}E_{O221}$ beschreiben. Die 32 planaren Dreiecks-
lücken bauen ein Besetzungsmuster $OO\frac{1}{4}C_{222} + OO\frac{1}{2}E_{O221}$ auf.

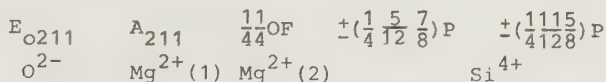
Unter der Symmetrie $Pm\bar{n}b$ lassen sich die 16 Oktaederlücken

folgender vier Punktlagen zuordnen:

i	4a	($\bar{1}$)	:	000
ii	4b	($\bar{1}$)	:	$00\frac{1}{2}$
iii	4c	(m)	:	$\frac{1}{4}yz$
iiii	4c	(m)	:	$\frac{1}{4}yz$

Die Punktlagen 4a und 4b bilden die Bauverbände A_{211} bzw. $OO\frac{1}{2}A_{211}$. Die beiden Punktlagen 4c bauen mit den speziellen Parametern $y = \frac{1}{4}$, $z = 0$ und $y = \frac{1}{4}$, $z = \frac{1}{2}$ zwei F-Gitter auf, die um $\frac{11}{44}O(iii)$ und $\frac{111}{442}(iiii)$ gegenüber dem Ursprung verschoben sind. Besetzt sind die Punktlagen 4a(i) mit $Mg^{2+}(1)$ und 4c(iii) mit $Mg^{2+}(2)$.

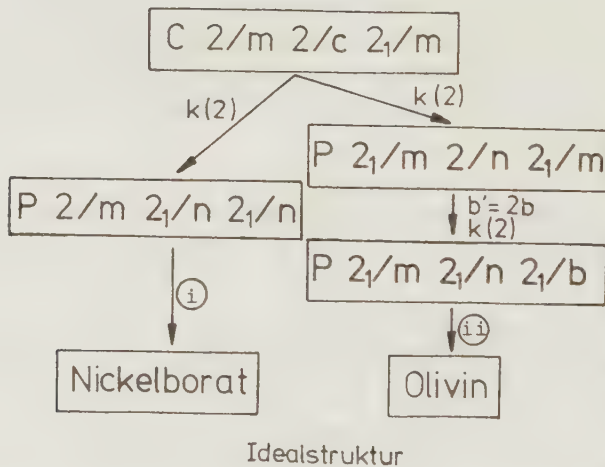
Von den unter Anwendung der Symmetrie Pmnb entstehenden Teilmengen der Tetraederplätze wird im Olivin vom Silizium die Punktlage 4c(m) $\frac{1}{4}yz$ mit den Parametern $y = \frac{5}{12}$ und $z = \frac{7}{8}$ besetzt. Beschreiben läßt sich diese Punktanordnung als vier ineinander gestellte P-Gitter die um $\pm(\frac{1}{4}\frac{5}{12}\frac{7}{8})$ und $\pm(\frac{1115}{4128})$ gegenüber dem Ursprung verschoben sind. Die Gesamtstruktur ist vollständig zu beschreiben als:



Der Lückenbesetzung im Olivin liegt folgendes Prinzip zugrunde: Die Oktaederlücken sind derart zu besetzen, daß die Metall-Sauerstoffpolyeder nur über Ecken verknüpft sind. Diese Beschreibung ist eindeutig. Die Beschreibung der Besetzung der Tetraederlücken wird ebenso eindeutig, wenn die Regel erneut angewendet wird und keine Kanten- oder Flächenverknüpfung zwischen Silizium-Sauerstoff-Polyedern und Metall-Sauerstoff-Polyedern zugelassen wird. (BURZLAFF (1979) [87])

4.3. Symmetrieabbau in die "Idealstrukturen" des Nickelborats und des Olivins

Ausgangspunkt ist die durch Symmetrieabbau aus der hexagonal dichtesten Kugelpackung erhaltene orthorhombische Raumgruppe $C 2/m 2/c 2_1/m$. Die Raumgruppe des Nickelborats erhält man durch eine Dezentrierung und gelangt dann zur "klassengleichen" Untergruppe $P 2_1/m 2_1/n 2_1/n$. Eine Verdreifachung von $a' = 3a$ und die anschließende Ausdünnung führen auf die "Idealstruktur" des $3NiO \cdot B_2O_3$. Der Weg zur Raumgruppe des Olivins führt ebenfalls über eine Dezentrierung der Raumgruppe $C 2/m 2/c 2_1/m$. Die dann erhaltene "klassengleiche" Untergruppe ist $P 2_1/m 2/n 2_1/m$. Eine Verdoppelung der b-Gitterkonstanten $b' = 2b$ führt auf die Untergruppe $P 2_1/m 2_1/n 2_1/b$. Die Verdoppelung von $a' = 2a$ und die anschließende Ausdünnung führen zur "Idealstruktur" des Mg_2SiO_4 .



Symmetrieabbau für die Kugelpackungen der "Idealstrukturen" von Nickelborat und Olivin.

- k = "klassengleicher" Untergruppenabbau
- (n) = Index der Gruppe
- i = Achsenverdreifachung mit $a' = 3a$ und anschließender Ausdünnung
- ii = Achsenverdoppelung mit $a' = 2a$ und anschließender Ausdünnung

4.4. Vergleich der Verwandtschaft von Nickelborat und Olivin

Aufgrund der in den vorangegangenen Abschnitten vorgenommenen Aufgliederungen der Strukturen des $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und des Mg_2SiO_4 kann der Aussage von SADANAGA, Nickelborat und Olivin seien verwandte Strukturen, nur noch sehr bedingt zugestimmt werden. Betrachtet man die "Realstrukturen", so ist beiden gleich, daß durch die O^{2-} -Ionen leicht verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackungen aufgebaut werden; daß die Me^{2+} -Ionen jeweils sechs nächste Sauerstoffnachbarn haben und daß jeweils vier Baugruppen ($[\text{BO}_3]^{3-}$ und $[\text{SiO}_4]^{4-}$) je Elementarzelle vorhanden sind. Die Unterschiede zeigen sich aber deutlich bei einer eingehenden Betrachtung der Me^{2+} -Ionen und ihrer Sauerstoffumgebung. Die Mg^{2+} -Ionen im Olivin und die $\text{Ni}^{2+}(2)$ -Ionen im Nickelborat besetzen wie in den "Idealstrukturen" gezeigt, tatsächlich Oktaederlücken. Die Sechser-Koordination der $\text{Ni}^{2+}(1)$ -Ionen in der Realstruktur des $3\text{Ni} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ist jedoch nur durch Verzerrung innerhalb der O^{2-} -Lagen entstanden. Diese nicht-oktaedrische Umgebung macht sich in der Realstruktur des Nickelborats nicht sehr in den Nickel-Sauerstoff-Abständen bemerkbar, zeichnet sich aber deutlich in den sehr unterschiedlichen Winkeln ab.

Tabelle 14: Vergleich der Winkel am $\text{Ni}^{2+}(1)$ und $\text{Ni}^{2+}(2)$

$\text{Ni}^{2+}(1)$		$\text{Ni}^{2+}(2)$	
$\text{O}(2) - \text{Ni}(1) - \text{O}(2)$	$68^\circ (2x)$	$\text{O}(1) - \text{Ni}(2) - \text{O}(1)$	86.8
$\text{O}(2) - \text{Ni}(1) - \text{O}(2)$	$111.9 (2x)$	$\text{O}(1) - \text{Ni}(2) - \text{O}(2)$	$92.9 (2x)$
$\text{O}(1) - \text{Ni}(1) - \text{O}(2)$	$95.9 (4x)$	$\text{O}(2) - \text{Ni}(2) - \text{O}(2)$	88.1
$\text{O}(1) - \text{Ni}(1) - \text{O}(2)$	$84.1 (4x)$	$\text{O}(2) - \text{Ni}(2) - \text{O}(1)$	$83.4 (2x)$
		$\text{O}(2) - \text{Ni}(2) - \text{O}(1)$	$82.1 (2x)$
		$\text{O}(2) - \text{Ni}(2) - \text{O}(2)$	$89.6 (2x)$
		$\text{O}(2) - \text{Ni}(2) - \text{O}(2)$	$104.7 (2x)$

Zieht man darüberhinaus noch die Änderungen der Abstände Metall (1) - Sauerstoff in der isomorphen Reihe Nickelborat-Magnesiumborat-Mangankborat in Betracht (siehe dazu II A 17), so wird deutlich, daß keine oktaedrische Umgebung vorliegen kann.

		Ni(1)	Mg(1)	Mn(1)
O(1)	2x	2.071	2.063	2.02
O(2)	4x	2.079	2.108	2.17

Somit ist es beim Metall (1) sinnvoller, auch in Übereinstimmung mit der Lage des $\text{Me}^{2+}(1)$ in der "Idealstruktur", von Sauerstoff-Metall-Sauerstoff-Ketten zu sprechen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß zwar beiden Strukturen die hexagonal dichteste Kugelpackung zugrunde liegt, jedoch die Besetzung der Lücken so unterschiedlich ist, daß eine Strukturverwandtschaft zwischen Nickelborat und Olivin im Sinne BÄRINGHAUSENS nicht vorliegt.

5. Struktur des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ als hexagonal dichteste Kugelpackung

Abb. (90) zeigt die Struktur des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ in einer Projektion längs $[001]$.

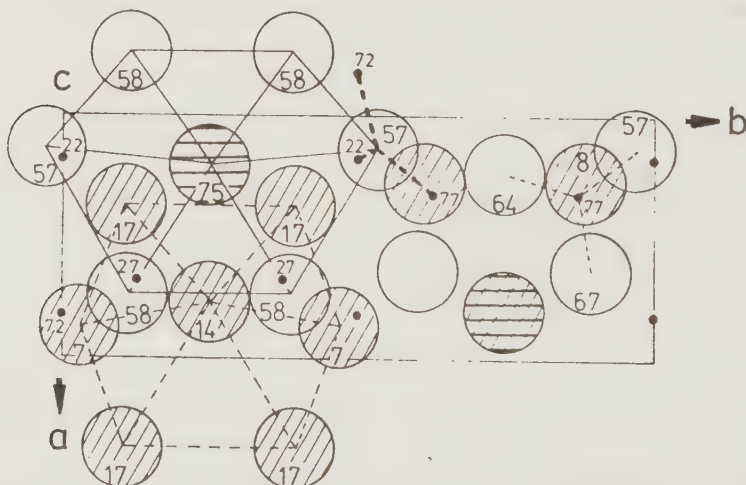


Abb. 90: Projektion der Struktur des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ parallel $[001]$
 waagrecht gestreift = Bleiatome
 schräg dünn gestreift = Packungsatome von $z=0$ bis $z=1/2$
 • = Boratome ; eingezeichnet die Lage eines Borat-tetraeders und die Lage einer $(\text{O}-\text{B}_3)$ -Gruppe.
 Deutlich zu erkennen sind die leicht verzerrten Hexagone mit $z \sim 1/8$ und $z \sim 5/8$.

Es soll im folgenden Abschnitt gezeigt werden, daß hier ebenfalls eine verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung vorliegt, an deren Aufbau, ähnlich wie beim $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, sowohl die O^{2-} -Ionen als auch die großen Me^{2+} -Ionen beteiligt sind. Anschließend wird die Verteilungsmöglichkeit der Me^{2+} -Ionen in der dichtesten Sauerstoffpackung und die Besetzung der Tetraederlücken durch die Boratome diskutiert. Am Schluß wird der Symmetrieabbau von der hexagonal dichtesten Kugelpackung in die Raumgruppe des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ vorgestellt.

5.1. Idealisierungen

Den Idealisierungen in der Struktur des Blei-Diborats liegt bei einem Radius von $1.43 \text{ \AA}$ für O^{2-} und $1.49 \text{ \AA}$ für Pb^{2+} jeweils in 12-Koordination ein gewichteter Packungsradius von $R = \frac{1}{8} (7 \cdot 1.43 + 1 \cdot 1.49) = 1.44 \text{ \AA}$ zugrunde. Die Vereinfachungen in den Lagen führen auf folgende Parameter:

$\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [⊗]		$\text{Pnm}2_1$	$a_{\text{gef}} = 4.45 \text{ \AA}$	$b_{\text{gef}} = 10.84 \text{ \AA}$	$c_{\text{gef}} = 4.24 \text{ \AA}$
Pb	0.8016	0.7500	0.2527	$= \frac{531}{648} = \frac{313}{434}$	: 0.56 $\text{ \AA}$
O(1)	0.364	0.3536	0.171	$= \frac{131}{388} = \frac{353}{864}$	: 0.31 $\text{ \AA}$
O(2)	0.270	0.6136	0.078	$= \frac{151}{388} = \frac{553}{864}$	: 0.37 $\text{ \AA}$
O(3)	0.870	0.4703	0.073	$= \frac{511}{628} = \frac{113}{234}$	: 0.42 $\text{ \AA}$
O(4)	0.765	0.2500	0.139	$= \frac{511}{648} = \frac{113}{434}$	: 0.31 $\text{ \AA}$
B(1)	0.673	0.3724	0.27	$= \frac{231}{384} = \frac{317}{868}$	: 0.09 $\text{ \AA}$
B(2)	0.177	0.5011	0.217	$= \frac{111}{624} = \frac{127}{238}$	: 0.15 $\text{ \AA}$

(Verschiebung)

⊗ In der Spalte 3 sind einmal eine Verschiebung um $\frac{1}{2}0\frac{5}{8}$ zum anderen eine Achsvertauschung von abc nach ba $\bar{c}$ zusammengefaßt worden. Dadurch vereinfacht sich der Symmetrieabbau aus der hexagonal dichtesten Kugelpackung in die "Idealstruktur" erheblich.
Abb. (91) zeigt die Struktur in einer Projektion parallel $[001]$ mit Höhenangaben in $\frac{n}{8}$.

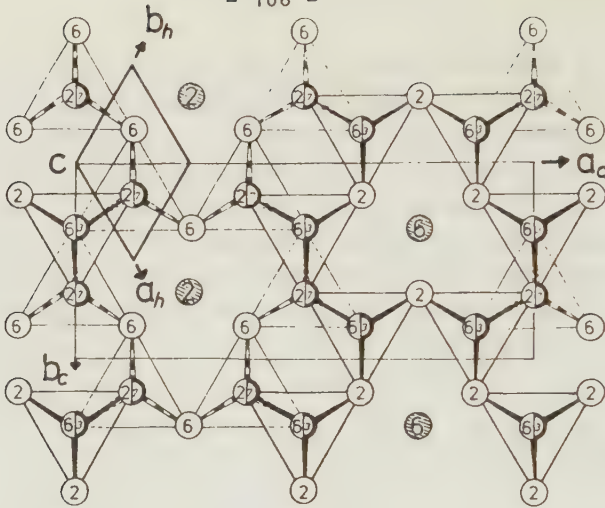


Abb. 91: "Idealstruktur" des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (Höhen in $n/8$)



= Bleiatome



= Sauerstoffatome



= Boratome

Eingezeichnet ist die hexagonale Elementarzelle.

Alle Tetraeder sind eckenverknüpft, die obenliegenden sind gestrichelt gezeichnet und durch die geringere Strichstärke angedeutet.

Bei dem Packungsradius von $1.44 \text{ \AA}$ hat die hexagonale Elementarzelle die Abmessung $a_h = 2.88 \text{ \AA}$, $c_h = 4.69 \text{ \AA}$.

Die Transformation auf die orthorhombische Aufstellung liefert eine Elementarzelle mit $a_{ho} = 2.88 \text{ \AA}$, $b_{ho} = 4.99 \text{ \AA}$ und $c_{ho} = 4.69 \text{ \AA}$.

Zum Erhalt der "Idealstruktur" ist es notwendig die ortho-hexagonale a-Achse zu vervierfachen, so daß die "Idealzelle" des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ folgende Parameter hat: $a_c = 11.52 \text{ \AA}$, $b_c = 4.99 \text{ \AA}$, $c_c = 4.69 \text{ \AA}$. Die Transformation $a_c = 4(a_h + b_h)$; $b_c = -a_h + b_h$; $c_c = c_h$ führt von der Elementarzelle der hexagonal dichtesten Kugelpackung auf die idealisierte Zelle des Blei-Diborats und kann in folgender Matrix zusammengefaßt werden:

$$a_h \ b_h \ c_h \begin{pmatrix} 4 & -1 & 0 \\ 4 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = a_c \ b_c \ c_c$$

Ein Volumenvergleich von berechneten und gefundenen Zellparameter zeigt, daß die "Realzelle" um 24% kleiner ist als die "Idealzelle". Beschreiben läßt sich die Struktur des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ als hexagonal dichteste Kugelpackung E_{O411} .

5.2. Anordnungsmöglichkeiten der Bleiionen in der dichtesten Sauerstoffionenpackung

In diesem Absatz soll verdeutlicht werden, daß unter den nachfolgenden sechs Randbedingungen im Blei-Diborat die Struktur mit der kleinstmöglichen Translationseinheit verwirklicht ist. Folgende Randbedingungen sollen gelten:

- a) Die chemische Summenformel ist AB_4O_7 .
- b) Die A- und O-Ionen bilden zusammen eine hexagonal dichteste Kugelpackung, in der $\frac{1}{4}$ der Tetraederlücken durch B besetzt ist.
- c) Die Kugelpackung ist so zu gestalten, daß kein A-A-Kontakt besteht und daß die zentrierten Tetraeder durch O-Teilchen aufgebaut werden.
- d) Die B-O_4 -Tetraeder sollen dreidimensional verknüpft sein.
- e) A-Teilchen sollen in jedem hexagonalen Netz auftreten.
- f) Die Symmetrie soll orthorhombisch sein.

An Hand der Abbildung 92 sollen die Überlegungen erläutert werden. Der Nullpunkt der Kugelpackung wurde so gewählt, daß die erhaltene Struktur mit der "Idealstruktur" des Blei-Diborats übereinstimmt. (siehe dazu Abb. 91)

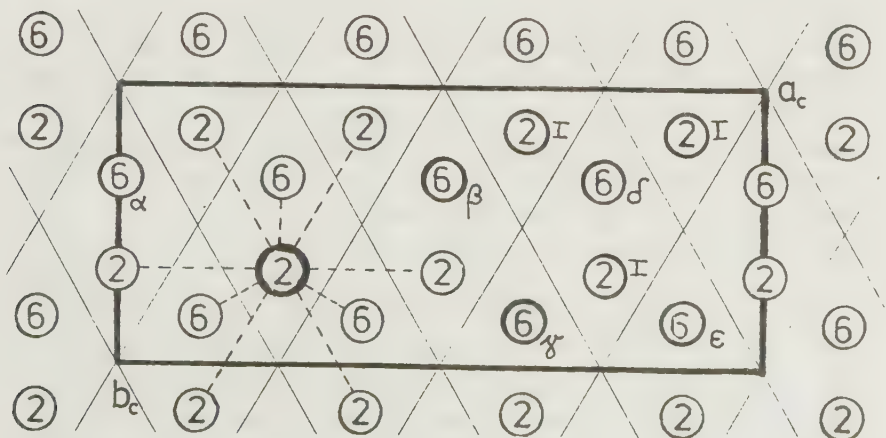


Abb. 92: Beschreibung siehe Abbildung 93

Ausgangspunkt ist die hexagonal dichteste Kugelpackung der Sauerstoffionen in der Normalaufstellung, beschrieben durch das Grundsymbol E. Ersetzt man nun ein Sauerstoffion im Bauverband E durch ein A-Teilchen, angedeutet durch die stark gezeichnete nicht schraffierte "2", so können die mit diesem Packungsion in Kontakt stehenden 12 nächsten Nachbarn nur Sauerstoffionen sein (Bedingung d). In Abb. 92 sind diese gestrichelt mit dem A-Teilchen verbunden.

Sucht man nach einem nächsten Sauerstoffion in der dichtesten Kugelpackung, das gegen ein A-Teilchen ausgetauscht werden kann, so soll zuerst parallel der c-Achse des Bauverbandes E eine Ersetzung vorgenommen werden. Die nächsten Sauerstoffnachbarn, die ersetzt werden können, sind die Punkte $\frac{215}{334}$ bzw. $\frac{21}{33}-\frac{3}{4}$ bezogen auf den Ausgangsverband. Keine der sechs Randbedingungen verbietet den Austausch dieser beiden Sauerstoffionen gegen A-Teilchen. Als Translationsperiode des Blei-Diborats in Richtung c ist demnach der Abstand zwischen übernächsten Kugellagen möglich. Die weiteren Ersetzungsmöglichkeiten beschränken sich also auf die beiden translatorisch ungleichwertigen Kugellagen des gezeichneten Doppelnetzes.

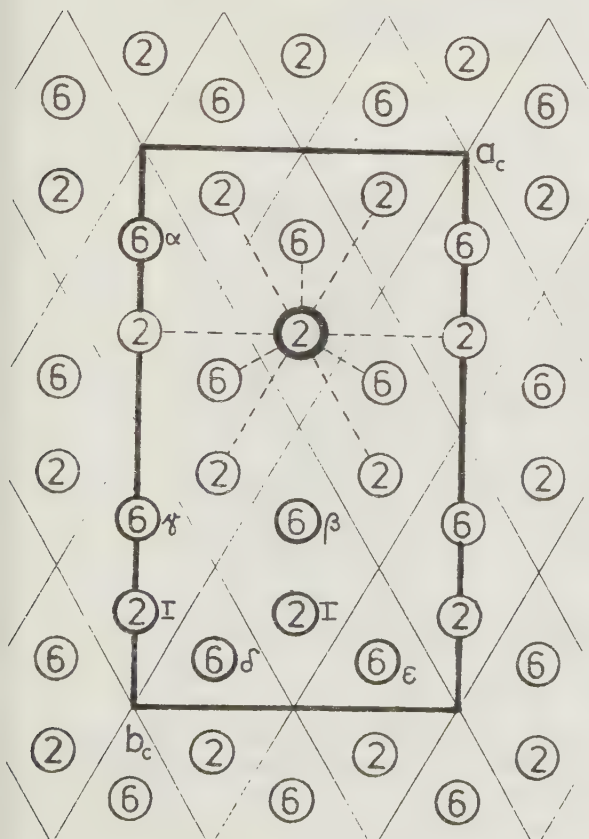
Vor einer weiteren Betrachtung der Besetzungsmöglichkeiten von Sauerstoffpunktlagen mit A-Teilchen sollen die Möglichkeiten der Achsenwahl diskutiert werden. Bezeichnet Z die Zahl der Formeleinheiten AB_4O_7 in der Elementarzelle, so muß ihr Volumen das 4·Z-fache des Volumens der Elementarzelle der hexagonal dichtesten Packung E betragen, da 8·Z Punkte von E in der Elementarzelle enthalten sein müssen.

Der Fall $Z = 1$ entfällt wegen der Bedingung e), da bei einer Formeleinheit pro Elementarzelle A-Teilchen nur in einem der beiden hexagonalen Netze von E auftreten können. Der nächstgünstige Fall ist $Z = 2$. Die nach f) geforderte orthorhombische Symmetrie gestattet in diesem Fall nur die folgenden beiden Achskombinationen aus den orthohexagonalen Achsen $a_{\text{oh}} = 2.86 \text{ \AA}$ und $b_{\text{oh}} = 4.96 \text{ \AA}$ zu erörtern.

$$(i) : a_c = 4 \cdot a_{\text{oh}}, b_c = 1 \cdot b_{\text{oh}} ; (ii) : a_c = 2 \cdot a_{\text{oh}}, b_c = 2 \cdot b_{\text{oh}}$$

Abb. 92 zeigt die Kombination (i), Abb. 93 die Kombination (ii). Die Ersetzungsmöglichkeiten in den beiden Elementarzellen sind mit den griechischen Buchstaben α - ϵ gekennzeichnet. Eine Besetzung der mit I bezeichneten Punkte mit einem A-Teilchen ist wegen des Verstoßes gegen Randbedingung e ausgeschlossen.

In den Abb. 94 a - e bzw. Abb. 95 a - e sind die in den beiden unterschiedlichen Elementarzellen möglichen Ersetzungen und die daraus resultierenden Verteilungen der $B-O_4$ -Tetraeder dargestellt. Zu erkennen ist, daß die Möglichkeiten (i), α , β sowie (ii) α , β , γ gegen die Randbedingung e verstoßen, da eckenverknüpfte $B-O_4$ -Tetraederschichten parallel (100) bzw. (010) auftreten. Die verbleibenden fünf Besetzungsmöglichkeiten verstoßen gegen keine der genannten Bedingungen, wären also als Anordnungsmöglichkeiten der Bleionen in der dichtesten Sauerstoffionenpackung denkbar. Ein Grund dafür, daß die in Abb. 94 d dargestellte Verteilung im Blei-Diborat tatsächlich vorliegt, ist möglicherweise darin zu suchen, daß die Blei-Blei-Abstände innerhalb der Schicht gleichmäßiger verteilt sind und deshalb ein Ausgleich der überschüssigen Ladungen leichter möglich ist. Beschreiben lassen sich die Lagen innerhalb der "Idealstruktur" als $\pm(\frac{313}{434})P$.



zu den Abb. 92 und 93 Wahlmöglichkeit für eine Elementarzelle mit vierfachem Volumen der hexagonal dichtesten Kugelpackung in orthohexagonaler Aufstellung.

Eingezeichnet ist das Ausgangsion (n) , gestrichelt verbunden mit den nächsten Sauerstoffnachbarn. Mit α bis ϵ sowie I sind die Besetzungsmöglichkeiten mit A-Teilchen gekennzeichnet.

Abb. 93: Siehe oben

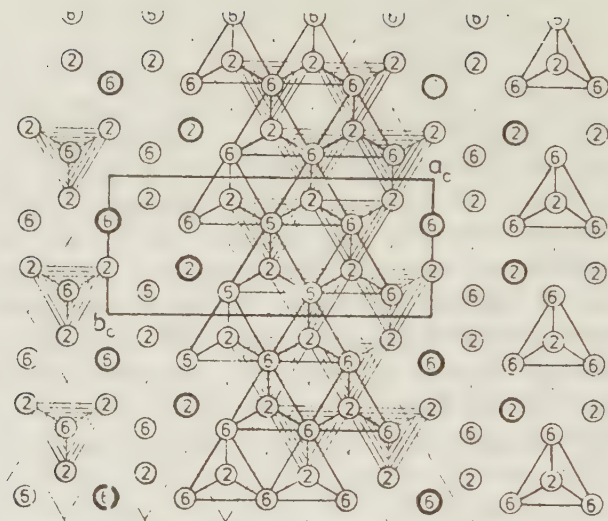


Abb. 94 a: Anordnungsmöglichkeit (i) α

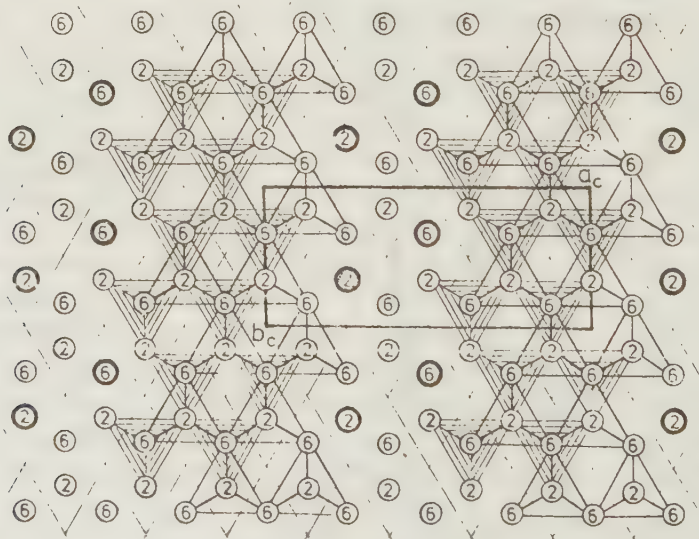


Abb. 94 b: Anordnungsmöglichkeit (i) β

Zu den Abbildungen 94 a bis e und 95 a bis e:

Eingezeichnet sind die verschiedenen Verteilungsmöglichkeiten.

Die Summenformel ist jeweils AB_4O_7 .

Die BO_4 -Tetraeder sind eckenverknüpft.

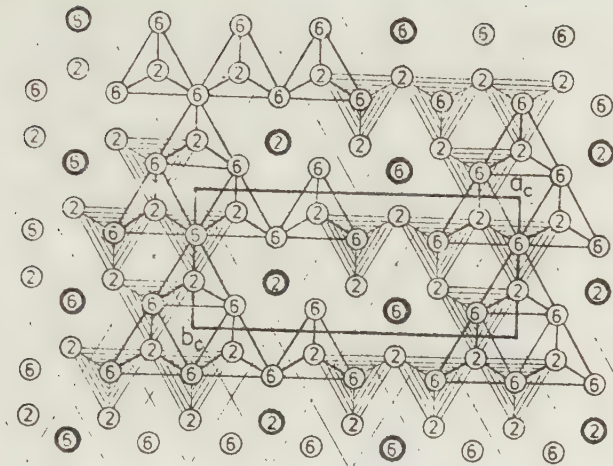


Abb. 94 c: Anordnungsmöglichkeit (i) γ

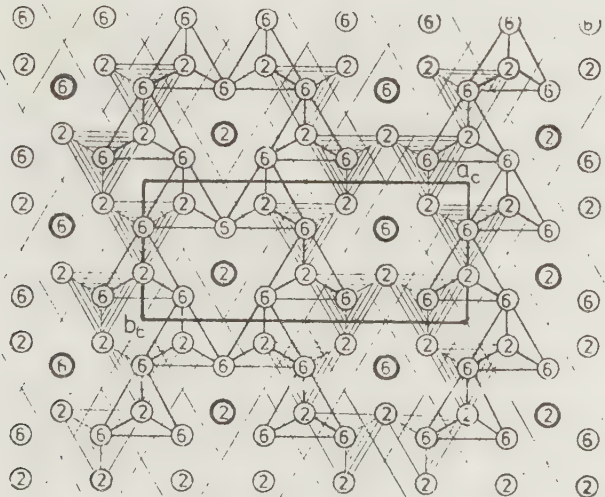


Abb. 94 d: Anordnungsmöglichkeit (i) δ

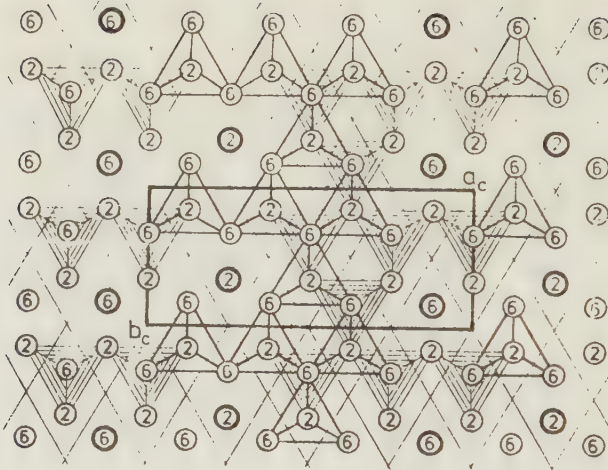


Abb. 94 e: Anordnungsmöglichkeit (i) ϵ

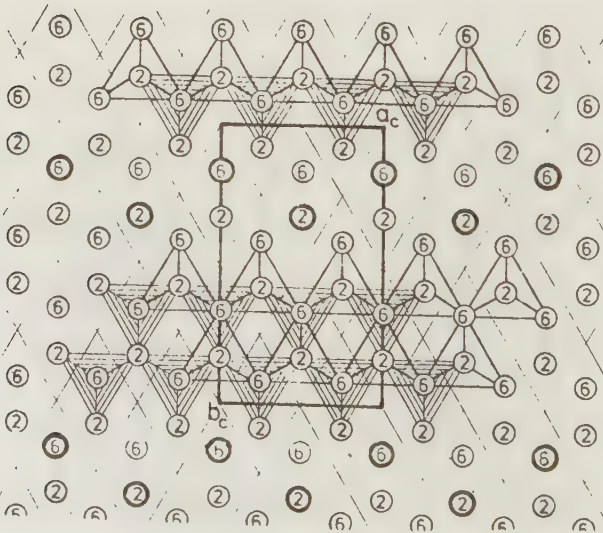


Abb. 95 a: Anordnungsmöglichkeit (ii) α

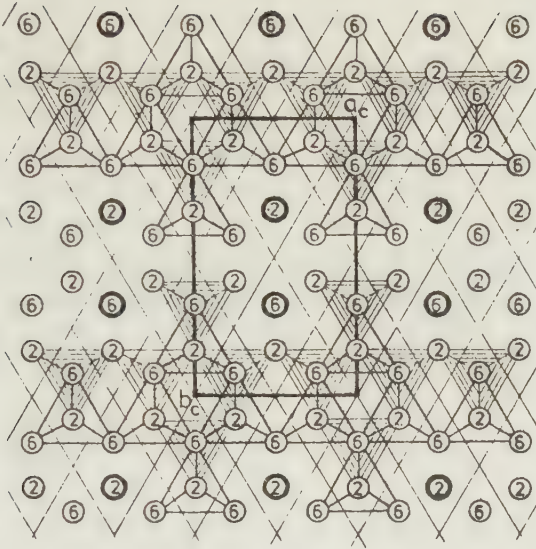


Abb. 95 b: Anordnungsmöglichkeit (ii) β

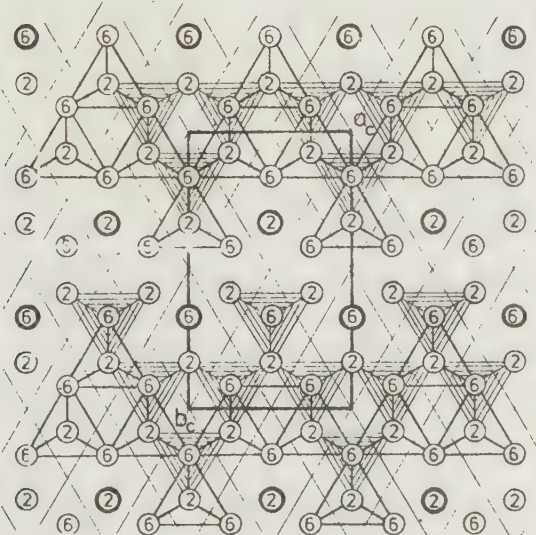


Abb. 95 c: Anordnungsmöglichkeit (ii) γ

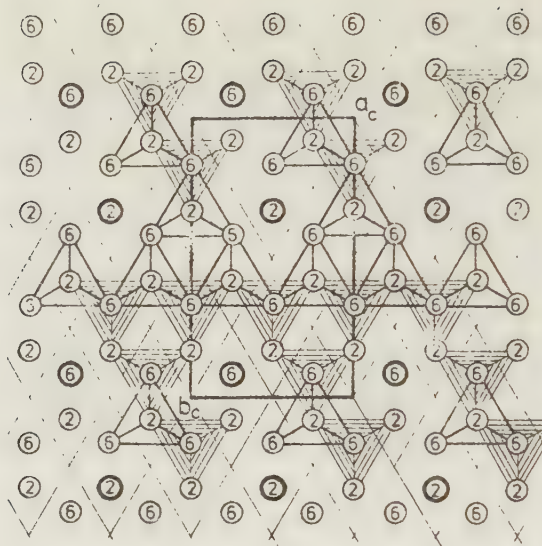


Abb. 95 d: Anordnungsmöglichkeit (ii) σ

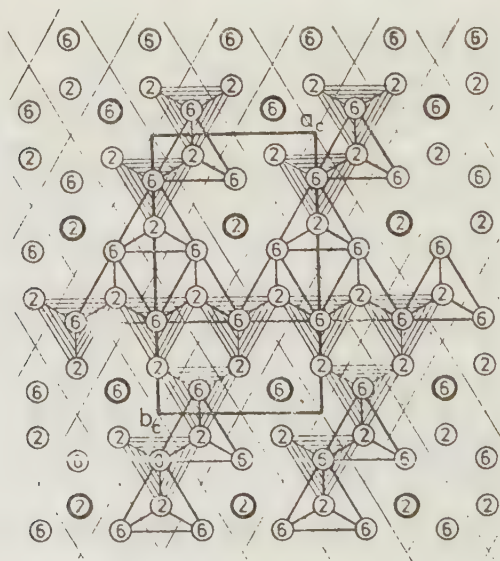


Abb. 95 e: Anordnungsmöglichkeit (ii) ϵ

5.3. Beschreibung der Lücken und ihrer Besetzung im $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

In der "Idealstruktur" des Blei-Diborats sind $n = 16$ Packungsionen enthalten. Die n Oktaederlücken bauen ein Besetzungsmuster C_{412} auf. Die $2n$ Tetraederlücken sind in Form zweier sich durchdringender Bauverbände E als $\pm \text{OO}_{\frac{3}{8}}\text{E}_{\text{O}411}$ angeordnet, die $2n$ planaren Dreieckslücken sind zu beschreiben als $\text{OO}_{\frac{1}{4}}C_{412} + \text{OO}_{\frac{1}{2}}E_{\text{O}411}$.

Besetzt sind in der Struktur des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ lediglich Tetraederlücken. Die im Muster $\pm \text{OO}_{\frac{3}{8}}\text{E}$ angeordneten Lücken zerfallen unter der Raumgruppe $\text{Pmn}2_1$ (entstanden durch die Achsvertauschung) in die folgenden 10 Punktlagen:

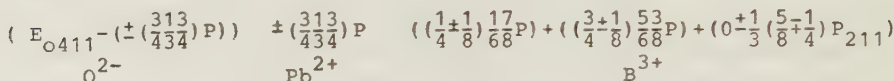
(i)	2a	(m)	$\frac{1}{4}yz$	mit	$y = \frac{2}{3}, z = \frac{7}{8}$
(ii)	2a	(m)	$\frac{1}{4}yz$	"	$y = \frac{2}{3}, z = \frac{5}{8}$
(iii)	2a	(m)	$\frac{1}{4}yz$	"	$y = \frac{1}{3}, z = \frac{3}{8}$
(iiiii)	2a	(m)	$\frac{1}{4}yz$	"	$y = \frac{1}{3}, z = \frac{1}{8}$
(v)	4b	(1)	xyz	"	$x = , y = , z =$
(vi)	4b	(1)	xyz	"	$x = \frac{5}{8}, y = \frac{1}{6}, z = \frac{5}{8}$
(vii)	4b	(1)	xyz	"	$x = \frac{3}{8}, y = \frac{1}{6}, z = \frac{5}{8}$
(viiii)	4b	(1)	xyz	"	$x = \frac{1}{2}, y = \frac{2}{3}, z = \frac{5}{8}$
(viiiii)	4b	(1)	xyz	"	$x = \frac{3}{8}, y = \frac{1}{6}, z = \frac{7}{8}$
(x)	4b	(1)	xyz	"	$x = \frac{1}{2}, y = \frac{2}{3}, z = \frac{7}{8}$

Die Besetzung dieser Punktlagen ist eindeutig, wenn die folgenden sinnvollen Einschränkungen vorgenommen werden:

- Es dürfen von den Borionen nur diejenigen Tetraederlücken besetzt werden, an deren Aufbau kein Pb^{2+} -Ion beteiligt ist.
- Besetzte Sauerstofftetraeder dürfen nur Eckenverknüpfungen eingehen.

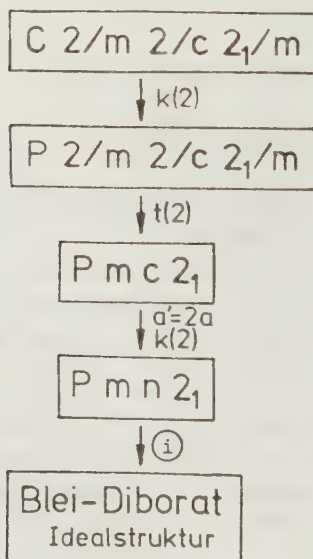
Die Punktlagen (i) bis (vi) fallen wegen der Beteiligung der Pb^{2+} -Ionen an den Tetraedern weg. Von den noch möglichen sechs Kombinationen entfallen weitere vier wegen Kanten- oder Flächen-

verknüpfungen. Es bleiben noch übrig die äquivalenten Möglichkeiten (vii) und (viii) sowie (viii) und (x), von denen die letztere in der Struktur des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ realisiert ist. Die Punktlage (viii) läßt sich beschreiben als vier ineinander gestellte P-Gitter $(-\frac{1}{4}, \frac{1}{8})\frac{17}{68}\text{P}$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{8})\frac{53}{68}\text{P}$, die Punktlage (x) baut zwei ineinander gestellte P-Gitter auf, die sich nach $a/2$ wiederholen, also ein $0\frac{1}{3}(\frac{5}{8}, \frac{1}{4})\text{P}_{211}$ ergibt. Die "Idealstruktur" des Blei-Diborats ist also zu beschreiben als



5.4. Symmetrieabbau in die "Idealstruktur" des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

Ausgegangen wird beim Symmetrieabbau wieder von der Raumgruppe $\text{C}2/\text{m} \ 2/\text{c} \ 2_1/\text{m}$. Durch Dezentrierung gelangt man zur "klassengleichen" Untergruppe $\text{P}2/\text{m} \ 2/\text{c} \ 2_1/\text{m}$. Der anschließende "translationsgleiche" Symmetrieabbau führt auf die Raumgruppe $\text{Pmc}2_1$. Nach Verdoppelung der a-Achse mit $a' = 2a$ gelangt man zur Untergruppe $\text{Pmn}2_1$. Eine erneute Verdoppelung der a-Achse mit $a' = 2a$ und anschließende Ausdünnung führen dann auf die "Idealstruktur" des Blei-Diborats.



Symmetrieabbau für die Kugelpackung der "Idealstruktur" des Blei-Diborats

- t, k = "translationengleicher" bzw. "klassengleicher" Untergruppenabbau
- (n) = Index der Gruppe
- i = Achsenverdoppelung mit $a' = 2a$ und $b' = 2b$ und anschließender Ausdünnung

6. Beschreibung der Struktur des $3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Stapelung lückenhafter dichtester Kugelpakete

An den drei vorher behandelten idealisierten Boratstrukturen konnte verdeutlicht werden, daß eine in allen drei Raumrichtungen geordnete hexagonal dichteste Kugelpackung vorliegt. Mit dem $3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ soll nur sehr kurz noch eine zweidimensional geordnete Struktur vorgestellt werden. Hauptbauelemente sind dabei deutlich verzerrte, hexagonal dichteste Schichtpakete mit Lücken, die jedoch nur aus zwei Kugellagen aufgebaut sind. Die parallel zu (001) angeordneten Schichtpakete werden dann durch die in der Struktur vorhandene Gleitspiegelebene $c \ 2\bar{1}0$ übereinander gestapelt. Ein Grund für die Verzerrungen in Stapelrichtung ist darin zu suchen, daß bei der Stapelung der Schichtpakete Packungsionen der Pakete fast übereinander liegen. Der dann auftretende viel zu kurze Abstand wird durch "Ausweichen" in Richtung auf die Mitte des jeweiligen Packungspaketes ausgeglichen.

Beschreibt man den Aufbau des $3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als verzerrte Stapelung lückenhafter hexagonal dichtester Schichtpakete und den Aufbau des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ als ideale Stapelung hexagonal dichter Kugelpakete, so läßt sich tatsächlich als strukturelle Gemeinsamkeiten zwischen den beiden Boraten erkennen, daß bei ihnen als Grundbaueinheit hexagonale Kugellagen vorliegen. Damit scheint die nach der Züchtung geäußerte Vermutung etwas erhärtet.

Bei der Bearbeitung der Struktur des $3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigte es sich, daß für eine analog zu den vorher behandelten Boratstrukturen durchzuführende Untersuchungen größere Rechnungen vorzunehmen und weitergehende Formalismen zu entwickeln sind. Da dieses jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit übersteigen würde, ist das Bauprinzip nur skizziert worden.

IV. Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden soll diskutiert werden, in wie weit die angestrebten Ziele realisiert werden konnten.

- 1) Von den im experimentellen Teil untersuchten fünf Substanzen konnte bei vieren die Struktur gelöst oder verfeinert werden.
 - a) Beim $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ließ sich die erwartete Isomorphie zum $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ bestätigen, die Daten konnten bis zu einem R-Wert von 3.1 % verfeinert werden.
 - b) Der Versuch, zwischen den Boraten der Zusammensetzung $2\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (mit $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Sr}, \text{Ba}, \frac{1}{2}\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{Sr}, \text{Pb}$) einen strukturellen Zusammenhang herzustellen, mußte aus folgenden Gründen scheitern:
 - i) Die als $2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ gezeichnete Substanz stellte sich nach der Lösung der Struktur als $5\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ dar.
 - ii) Die Struktur des Bleiborats der vermuteten Zusammensetzung " $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ " konnten wegen der sehr schlechten Qualität der Kristalle nicht gelöst werden.
 - iii) Die Struktur des $\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ konnte gelöst werden, sie läßt Ähnlichkeiten zu den Strukturen des $2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und des $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ erahnen, ein struktureller Zusammenhang konnte jedoch nicht hergestellt werden.
 - iiii) Die Untersuchung der Deformationsdichteverteilung in der Umgebung des (OB_3) -Dreiecks, in der Struktur des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ konnte bestenfalls einen Trend liefern. Eine weitergehende Diskussion verbot sich, da die Güte des Datensatzes dafür nicht ausreichte. Aus diesem Grunde wurde auch auf eine Untersuchung der Deformationsdichte in der Umgebung des (OB_3) -Dreiecks in der neu bestimmten Struktur des $3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verzichtet.
- 2) Für die in Abschnitt III vorgestellten Strukturen konnte in allen Fällen gezeigt werden, daß dichteste Kugelpackungen oder zumindest Teile dieser Kugelpackungen vorliegen. Der von SADANAGA angegebenen Verwandtschaft zwischen Nickelborat und Olivin konnte nicht in allen Punkten zugestimmt werden. Die aufgrund der Züchtung vermuteten Gemeinsamkeiten zwischen $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ und $\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnten wegen fehlender Rechenprogramme und ungenügender Beschreibungsmechanismen nur qualitativ dargestellt werden.

V. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, kristallchemische Gemeinsamkeiten einiger Borate aufzuzeigen, die Me^{2+} -Ionen enthalten.

Im ersten Teil werden die bisher gelösten Strukturen von Boraten der Zusammensetzung $x \text{ MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ zusammengestellt.

Der Teil zwei enthält einmal diejenigen Strukturen, die im Rahmen des Versuches, einen strukturellen Zusammenhang zwischen Boraten der Zusammensetzung $2\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ herzustellen, gelöst werden könnten, nämlich $5\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ und $\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Zum anderen sind in diesem Teil zwei Strukturen aufgeführt, die (OB_3) -Gruppen enthalten, einmal die neu bestimmte Struktur des $3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und dann die verfeinerte Struktur des $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

Im dritten Teil ließ sich zeigen, daß einer Reihe von Boratstrukturen verzerrte dichteste Kugelpackungen oder Teile von Kugelpackungen zugrunde liegen.

VI. Literaturverzeichnis

Bei einer Anzahl von Abbildungen ist durch die Angabe des Literaturzitates daraufhingewiesen, daß diese den Originalarbeiten entnommen sind.

- 1 CALVO, C.; FAGGIANI, R.
und KRISHNAMACHARI (1975): Acta Cryst. B31; 188-192
- 2 GMELIN, L. (1975): Handbuch der anorganischen
Chemie, Borverbindung Teil 7;
Boroxide, Borsäuren, Borate
- 3 CORAZZA, E.; MENCHETTI, S.
und SABELLI, C. (1975): Acta Cryst. B31; 1993-1997
- 4 DAL NEGRO, A.; UNGARETTI, L.
und SABELLI, C. (1971): Am. Mineral. 56; 1553-1566
- 5 TENNYSON, C. (1963): Fortschr. Mineral. 41; 64-91
- 6 CHRIST, C.L. (1960): Am. Mineralogist 45; 334-340
- 7 BOKIJ, G.B. und
KRAYCENKO, V.B. (1966): J. Struct.Chem. 7; 860-877
- 8 HELLER, G. (1970): Fortschr. Chem. Forsch. 15;
206-280
- 9 CHRIST, C.L. und CLARK, J.R.
(1977): Phys. Chem. Minerals 2; 59-87
- 10 KROGH-MOE, J. (1960): Acta Chem. Scand. 14; 1229-1230
- 11 KROGH-MOE, J. und
IHARA, M. (1969): Acta Cryst. B25; 2153-2154
- 12 HAND, W.B. und KROGH-MOE, J.
(1962): J. Amer. Ceram. Soc. 45; 197
- 13 IHARA, M. und KROGH-MOE, J.
(1966): Acta Cryst. 20; 132-134
- 14 BARTL, H. und SCHUCKMANN, W.
(1966): Neues Jb. Miner. Mh.; 142-148

- 15 ABRAHAMS, S.C.; BERN-
STEIN, J.L.; GIBART, P.;
ROBBINS, M. und SHERWOOD,
R.C. (1974): J. Chem. Phys. 60; 1899-1905
- 16 MARTINEZ-RIPOLL, M.;
MARTINEZ-CARRERA, S.
und GARCIA-BLANCO, S.: Acta Cryst. B27; 672-677
- 17 CRÉTIEN, A. und PRION, R.
(1970): Compt. Rend. C271; 1310-1312
- 18 ZAJAKINA, N.V. und
BROVKIN, A.A. (1977) Sovjet Physics-Crystallography 22;
156- 159
- 19 KINDERMANN, B. (1977): Z. Krist. 146; 61-66
- 20 KROGH-MOE, J. (1964, 1965): Acta Chem. Scand. 18; 2055-2060
Nature (London) 206; 613
- 21 PERLOFF, A. und BLOCKS, S.
(1964): Amer. Cryst. Assn. Ann. Meetg.;
Bozeman, Mont.; Progr. and Abst.; 57
- 22 PERLOFF, A. und BLOCKS, S.
(1966) Acta Cryst. 20; 274-278
- 23 BLOCK, S.; PERLOFF, A. und
WEIR, C.E. (1964): Acta Cryst. 17; 314
- 24 BLOCK, S. und PERLOFF, A.: Acta Cryst. 19; 297-300
- 25 ZAJAKINA, N.V. und
BROVKIN, A. A. (1976): Sovjet Physics-Crystallography 21;
272-279
- 26 ZACHARIASEN, W. H. (1931): Proc. Nat. Acad. Sci.; Wash.; 17;
617
- 27 ZACHARIASEN, W. H. und
ZIEGLER, G. E. (1932): Z. Krist. 83; 354
- 28 MAREZIO, M.; PLETTINGER, H.A.
und ZACHARIASEN, W.H. (1963): Acta Cryst. 16; 390-392

- 29 MACHIDA, K.; ACHADI, G.
und SHIOKAWA, J. (1979): Acta Cryst. B35; 149-151
- 30 MIGHELL, A. D.;
PERLOFF, A. und BLOCK, S.
(1966): Acta Cryst. 20; 819-823
- 31 MAREZIO, M.; REMEIKA, J.P.
und DERNIER, P. D. (1969): Acta Cryst. B25; 955-964
- 32 DERNIER, P. D. (1969): Acta Cryst. B25; 1001-1003
- 33 MAREZIO, M.; REMEIKA, J. P.
und DERNIER, P. D. (1969): Acta Cryst. B25; 965-970
- 34 ZACHARIASEN, W. H. (1967): Acta Cryst. 23; 44-49
- 35 SASKIN, D. P.;
SIMIONOV, M. A. und
BELOV, N. V. (1970): Sovjet Physics-Doklady 15;
1003-1005
- 36 MARTINEZ-RIPOLL, M.;
MARTINEZ-CARRERA, S.
und GARCIA-BLANCO, S. (1971): Acta Cryst. B27; 677-681
- 37 KROGH-MOE, J. und WOLD-
HANSEN, P. S. (1973): Acta Cryst. B29; 2242-2246
- 38 SMITH, P.; GARCIA-BLANCO, S.
und RIVIOR, L. (1961),
(1964):
Z. Krist. 115; 460-463
An. v. Soc. Esp. Fis. Quim.;
ser. A. 57; 263-268
Z. Krist. 119; 375-383
- SMITH-VERDIER, P. und
GARCIA-BLANCO, S. (1980): Z. Krist. 151; 175-177
- 39 CHANG, C. H. und
MARGRAVE, J. L. (1967): Inorg. Chem. Acta 1; 378-380
Chemical Abstracts 68; Nr. 56031
- 40 BERGER, S. V. (1950): Acta Chem. Scand. 4; 1054-1065
- 41 KONOVALON, P. F. (1950): Dokl. Akad. Nauk. SSSR. N.S. 70;
847-850

- 42 TAKEUCHI, Y. (1952): Acta Cryst. 5; 574-581
- 43 BLOCKS, S.; BURLEY, G.;
PERLOFF, A. und
MASON Jr., R. D. (1959): J. Res. Nat. Bur. Stand. 62;
95-100
- 44 HAND, W. D. und KROGH-
MOE, J. (1966): J. Amer. Ceram. Soc. 45; 197
Chemical Abst. 56; Nr. 15167
- 45 BARTL, H. und
SCHUCKMANN, W. (1966): Neues Jb. Miner. Monatsh.; 253-258
- 46 SCHÄFER, U. L. (1968): Neues Jb. Miner. Monatsh.; 75- 80
- 47 BERGER, S. V. (1949): Acta Chem. Scand. 3; 660-675
- 48 SADANAGA, R. (1948): X-ray 5; 2-7
- 49 SADANAGA, R.; NISHIMURA, T.
und WATANABE, T. (1965): Miner. J. Japan 4; 380-388
- 50 PARDO, J.; MARTINEZ-
RIPOLL, M. und GARCIA-
BLANCO, S. (1974): Acta Cryst. B 30; 37-40
- 51 GARCIA-BLANCO, S. und
FAYOS, J. (1968): Z. Krist. 127; 145-159
- 52 BAUR, W. H. und
TILLMANN, E. (1970): Z. Krist. 131; 213-221
- 53 SCHUCKMANN, W. (1969): Neues Jb. Miner. Monatsh.; 142-144
- 54 VEGAS, A.; CANO, F.H.
und GARCIA-BLANCO, S.
(1975): Acta Cryst. B31; 1416-1419
- 55 KUZEL, H. J. (1979): private Mitteilung
- 56 BURZLAFF, H.; BÖHME, R.
und GÖMM, M. (1977): Universität Erlangen, Lehrst. f.
Kristallographie
- 57 BÖHME, R. (1979): unveröffentlicht

- 58 GUERTELER, W. (1904): Z. anorg. allg. Chemie 40; 337
- 59 LEVIN, E. M. und
McMURDIE, H. F. (1949): Nat. Bur. Standards J. Res. 42; 131
- 60 HÜBNER, K. H. (1969): Neues Jahrb. Mineral. Monatsk.
Bel. 12, 335-342
- 61 THOMAS, R. (1978): Diplomarbeit, Universität Erlg.
- 62 GOMM, M. (1978): Dissertation, Universität Erlg.
- 63 GENKINA, E. A.; RUMANOVA,
I. M. und BELOV, N. V.
(1976): Sov. Phys. Crystallogr. 21; 111
- 64 DAL NEGRO, A.; UNGARETTI,
L. und BASSO, R. (1976): Cryst. Struct. Comm. 5; 433-436
 $\text{Mg B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 65 DAL NEGRO, A.; SABELLI, C.
und UNGARETTI, L. (1969): Accad. Naz. Lincei. 47; 353-364
- 66 DAL NEGRO, A.; SABELLI, C.
und UNGARETTI L. (1973): Naturwissenschaften 60; 350
- 67 SILIN, E. Y. und IEVIN'SH,
A. F. (1977): Sovjet. Phys. Crystallogr. 22;
288-291
- 68 SILIN, E. Y.; OZOL, Y. K.
und IEVIN'SH, A. F. (1973): Sov. Phys. Crystallogr. 18;
317-319
- 69 GHOSE, S. und WAN, C.
(1977): Am. Mineral. 62; 979-989
- 70 CLARK, J. R. (1964): Am. Mineral. 49; 1549-1568
- 71 KONNERT, J. A.; CLARK, J. A.
und CHRIST, C. L. (1970): Am. Mineralogist. 55; 1911-1931
- 72 HANIC, F.; LINDQUIST, O.;
NYBORG, J. und
ZEDLER, A. (1971): Coll. Czech. Chem. Comm. 36;
3678-3701

- 73 DAL NEGRO, A.;
UNGARETTI, L. und DELLA
GIUSTA, A. (1976): Cryst. Struct. Comm. 5; 427-431
- 74 DAL NEGRO, A.;
KUMBARAR, I. und
UNGARETTI, L. (1973): Am Mineral. 58; 1034-1043
- 75 DOWTY, E. und CLARK, J. R.
(1973): Z. Krist. 138; 64-99
- 76 ITO, T.; MORIMOTO, N.
und SADANAGA, R. (1951): Acta Cryst. 4; 310-316
- 77 FISCHER, W.; BURZLAFF, H.
HELLNER, E. und
DONNAY, J. D. H. (1973): Space Groups and Lattice
Complexes, Washington, D. C. 1973
- 78 HELLNER, E. E. (1979): Structure and Bonding, 38; 61-140
- 79 PREWITT, C. T. und
SHANNON, R. D. (1968): Acta Cryst. B24; 869-874
- 80 MAREZIO, M. und REMEIK, J. P.
(1966): J. Chem. Phys. 44; 3348-3353
- 81 SHANNON, R. D. und
PREWITT, C. T. (1969): Acta Cryst. B25; 925-945
- 82 SHANNON, R. D. und
PREWITT, C. T. (1970): Acta Cryst. B26; 1046-1048
- 83 HOARD, J. L. und
GOLDSTEIN, L. (1935): J. Chem. Physics 3; 199-202
- 84 POWELL, H. M. und
WELLS, A. F. (1935): J. Chem. Soc., LONDON, 1008-1012
- 85 BRAGG, W. L. und
BROWN, G. B. (1926): Z. Krist. 63; 538-556
- 86 EWALD, P. P. und
HERMANN, C. (1931): Strukturbericht (1) 1913-1928;
352-355; 405-406
- 87 BURZLAFF, H. (1979): private Mitteilung

Anhang

Liste der Strukturfaktoren (Fo, Fc)

Strukturfaktoren des	$5\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	Seite 129 - 130
	$\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	131 - 132
	$\text{BaO} \cdot \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	133 - 135
	$3\text{PbO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	136 - 137

K= 5 L=10

0 126 166
1 1418 1548
2 296 333
3 436 433
4 964 957
5 94 158

K= 6 L=10

0 1441 1503
1 1985 1957
2 669 675
3 692 663
4 1096 1071

K= 7 L=10

0 1260 1247
1 1471 1421
2 1455 1441
3 913 904

K= 8 L=10

0 624 622
1 826 814
2 705 668

K= 9 L=10

0 612 613

K= 1 L=11

0 1102 1196
1 926 968

K= 2 L=11

0 132 200
1 374 480
2 203 185

K= 3 L=11

0 1655 1757
1 1089 1191
2 454 502
3 240 187

K= 4 L=11

0 1057 1083
1 597 692
2 1132 1118
3 613 615
4 388 386

K= 5 L=11

0 226 273
1 1176 1194
2 933 867
3 493 450
4 490 495
5 1026 957

K= 6 L=11

0 363 432
1 406 461
2 722 598
3 416 424
4 299 347

K= 7 L=11

0 431 459
1 54 194
2 114 267
3 587 588

K= 8 L=11

0 814 774
1 602 597

K= 9 L=11

0 485 518

K= 0 L=12

0 2820 2806

K= 1 L=12

0 1708 1925
1 5051 4940

K= 2 L=12

0 1401 1471
1 1968 1966
2 2538 2582

K= 3 L=12

0 743 787
1 1956 1870
2 83 131
3 1778 1757

K= 4 L=12

0 568 675
1 3047 3072
2 886 830
3 1520 1496
4 237 262

K= 5 L=12

0 1618 1680
1 1530 1579
2 289 193
3 542 543
4 1301 1258
5 485 460

K= 6 L=12

0 769 824
1 1599 1614
2 1009 930
3 1126 1077
4 497 480

K= 7 L=12

0 620 588
1 511 515
2 818 824
3 373 357

K= 8 L=12

0 177 270
1 1679 1629

K= 1 L=13

0 2364 2511
1 1430 1437

K= 2 L=13

0 75 74
1 1170 1108
2 132 176

K= 3 L=13

0 1583 1611
1 1484 1517
2 462 438
3 899 856

K= 4 L=13

0 133 261
1 832 847
2 138 242
3 378 369
4 117 77

K= 5 L=13

0 302 299
1 916 917
2 851 819
3 571 505
4 518 496
5 933 887

K= 6 L=13

0 240 277
1 776 747
2 581 614
3 777 704

K= 7 L=13

0 182 258
1 499 520
2 314 341

K= 8 L=13

0 408 380
1 603 638

K= 1 L=14

0 1607 1674
1 1161 1175

K= 2 L=14

0 934 959
1 1846 1833
2 707 722

K= 3 L=14

0 1303 1383
1 2080 2003
2 1138 1067
3 366 416

K= 4 L=14

0 2269 2310
1 1205 1264
2 2234 2231
3 1003 982
4 2115 2083

K= 5 L=14

0 1062 1009
1 541 456
2 473 460
3 834 762
4 456 479

K= 6 L=14

0 971 986
1 1158 1160
2 212 234
3 373 357

K= 7 L=14

0 1387 1353
1 1397 1378
2 1053 1049

K= 8 L=14

0 227 232

K= 1 L=15

0 155 165
1 2107 2063

K= 2 L=15

0 170 204
1 500 509
2 3273 3224

K= 3 L=15

0 183 203
1 1064 1076
2 638 649
3 1067 1077

K= 4 L=15

0 477 428
1 1895 1854
2 1435 1448
3 442 449
4 1065 1032

K= 5 L=15

0 361 382
1 965 969
2 1308 1286
3 700 716
4 717 727

K= 6 L=15

0 411 431
1 1063 1094
2 1533 1539
3 379 328

K= 7 L=15

0 34 116
1 349 284
2 350 305

K= 8 L=15

0 542 512

K= 1 L=16

0 228 241
1 572 571

K= 2 L=16

0 1758 1765
1 838 795
2 1655 1666

K= 3 L=16

0 74 144
1 1971 1975
2 1551 1533
3 1409 1398

K= 4 L=16

0 619 659
1 615 639
2 1047 1049
3 1135 1141
4 78 137

K= 5 L=16

0 1462 1489
1 1095 1082
2 883 893
3 625 650
4 890 893

K= 6 L=16

0 641 650
1 1389 1399
2 559 527
3 1390 1278

K= 7 L=16

0 649 641
1 58 79

K= 1 L=17

0 2324 2371
1 1231 1296

K= 2 L=17

0 949 977
1 1613 1578
2 438 440

K= 3 L=17

0 1595 1609
1 655 596
2 891 922
3 1028 949
4 1010 951

K= 4 L=17

0 427 458
1 904 939
2 716 736
3 507 510
4 136 192

K= 5 L=17

0 96 144
1 967 967
2 657 640
3 443 444

- 130 -

K= 6 L=17

0 485 432
1 1137 1126
2 44 167

K= 7 L=17

0 718 677
1 296 327

K= 0 L=18

0 2626 2649

K= 1 L=18

0 2253 2348
1 2032 2051

K= 2 L=18

0 1170 1213
1 424 421
2 1506 1521

K= 3 L=18

0 3077 3051
1 625 622
2 401 461
3 1514 1502

K= 4 L=18

0 715 754
1 157 234
2 404 406
3 851 872
4 644 616

K= 5 L=18

0 2146 2054
1 396 438
2 79 95
3 495 499

K= 6 L=18

0 337 377
1 354 376
2 706 703

K= 7 L=18

0 1408 1379

K= 1 L=19

0 260 273
1 832 806

K= 2 L=19

0 818 797
1 330 347
2 79 161

K= 3 L=19

0 296 243
1 737 743
2 332 290
3 250 306

K= 4 L=19

0 1689 1672
1 655 596
2 891 922
3 1028 949
4 1010 951

K= 5 L=19

0 289 277
1 980 986
2 394 390
3 322 310

K= 6 L=19

0 490 696

K= 6 L=17

0 485 432
1 1137 1126
2 44 167

K= 7 L=17

0 718 677
1 296 327

K= 0 L=18

0 2626 2649

K= 1 L=18

0 2253 2348
1 2032 2051

K= 2 L=18

0 1170 1213
1 424 421
2 1506 1521

K= 3 L=18

0 3077 3051
1 625 622
2 401 461
3 1514 1502

K= 4 L=18

0 715 754
1 157 234
2 404 406
3 851 872
4 644 616

K= 5 L=18

0 2146 2054
1 396 438
2 79 95
3 495 499

K= 6 L=18

0 337 377
1 354 376
2 706 703

K= 7 L=18

0 1408 1379

K= 1 L=19

0 260 273
1 832 806

K= 2 L=19

0 818 797
1 330 347
2 79 161

K= 3 L=19

0 296 243
1 737 743
2 332 290
3 250 306

K= 4 L=19

0 1689 1672
1 655 596
2 891 922
3 1028 949
4 1010 951

K= 5 L=19

0 289 277
1 980 986
2 394 390
3 322 310

K= 6 L=19

0 490 696

K= 6 L=17

0 485 432
1 1137 1126
2 44 167

K= 7 L=17

0 718 677
1 296 327

K= 0 L=18

0 2626 2649

K= 1 L=18

0 2253 2348
1 2032 2051

K= 2 L=18

0 1170 1213
1 424 421
2 1506 1521

K= 3 L=18

0 3077 3051
1 625 622
2 401 461
3 1514 1502

K= 4 L=18

0 715 754
1 157 234
2 404 406
3 851 872
4 644 616

K= 5 L=18

0 2146 2054
1 396 438
2 79 95
3 495 499

K= 6 L=18

0 337 377
1 354 376
2 706 703

K= 7 L=18

0 1408 1379

K= 1 L=19

0 260 273
1 832 806

K= 2 L=19

0 818 797
1 330 347
2 79 161

K= 3 L=19

0 296 243
1 737 743
2 332 290
3 250 306

K= 4 L=19

0 1689 1672
1 655 596
2 891 922
3 1028 949
4 1010 951

K= 5 L=19

0 289 277
1 980 986
2 394 390
3 322 310

K= 6 L=19

0 490 696

K= 6 L=17

0 485 432
1 1137 1126
2 44 167

K= 7 L=17

0 718 677
1 296 327

K= 0 L=18

0 2626 2649

K= 1 L=18

0 2253 2348
1 2032 2051

K= 2 L=18

0 1170 1213
1 424 421
2 1506 1521

K= 3 L=18

K= 2 L= 1

1 1481 1359
2 718 763
3 675 727
4 880 889
5 69 84
6 599 570
7 321 311

K= 3 L= 1

0 1531 1319
1 319 337
2 886 906
3 737 772
4 185 193
5 689 670
6 301 292
7 385 359

K= 4 L= 1

1 1406 1307
2 619 642
3 551 593
4 777 779
5 10 53
6 534 508

K= 5 L= 1

0 1210 1122
1 309 314
2 832 849
3 689 725
4 173 182
5 653 644
6 263 261

K= 6 L= 1

1 1080 1041
2 743 766
3 581 607
4 822 840
5 32 64
6 504 489

K= 7 L= 1

0 1003 963
1 466 479
2 751 760
3 821 832
4 244 252
5 577 573
6 147 150

K= 8 L= 1

1 906 889
2 534 547
3 479 497
4 623 630
5 8 28
6 431 418

K= 9 L= 1

0 862 859
1 282 281
2 636 648
3 640 653
4 191 192
5 605 597
6 155 162

K= 10 L= 1

1 1004 979
2 469 479
3 425 436
4 633 629
5 75 90

K= 11 L= 1

0 874 861
1 224 225
2 523 524
3 514 510
4 144 182
5 501 501

K= 0 L= 0

1 468 530
2 1491 1455
3 858 912
4 133 140
5 690 667
6 272 269
7 347 325

K= 1 L= 0

1 1105 1091
2 689 746
3 421 472
4 892 915
5 113 122
6 613 564
7 313 303

K= 2 L= 0

0 1159 1005
1 296 315
2 1009 1032
3 766 815
4 401 418
5 740 728
6 140 140
7 417 373

K= 3 L= 0

1 1405 1283
2 902 927
3 649 698
4 771 800
5 20 32
6 389 380
7 315 308

K= 4 L= 0

0 1245 1110
1 777 795
2 860 855
3 1183 1198
4 211 212
5 758 765
6 203 194
7 298 291

K= 5 L= 0

1 1089 1035
2 515 534
3 609 647
4 712 721
5 10 46
6 514 497

K= 6 L= 0

0 1320 1228
1 228 225
2 925 938
3 621 646
4 277 281
5 658 642
6 124 117

K= 7 L= 0

1 1006 981
2 654 681
3 255 292
4 767 771
5 200 211
6 504 482

K= 8 L= 0

0 1434 1333
1 279 282
2 967 961
3 639 655
4 200 204
5 605 599
6 203 204

K= 9 L= 0

1 698 695
2 498 507
3 452 469
4 675 682
5 27 63
6 479 461

K= 10 L= 0

0 784 778
1 338 340
2 609 617
3 655 666
4 217 216
5 512 511

K= 11 L= 0

1 844 840
2 549 557
3 419 425
4 553 553
5 24 50

K= 12 L= 0

0 713 706
1 274 282
2 560 561
3 632 627
4 196 195
5 592 595

K= 13 L= 0

1 661 660
2 284 279
3 308 314
4 464 458

K= 14 L= 0

0 802 795
1 183 179
2 545 543
3 416 419
4 112 117

K= 15 L= 0

1 516 509
2 359 362
3 204 209

K= 16 L= 0

0 626 630
1 156 156
2 506 505

K= 17 L= 0

1 415 413

K= 0 L= 1

1 1256 1255
2 942 1008
3 619 656
4 798 823
5 51 43
6 465 434
7 304 279

K= 1 L= 1

0 1206 1048
1 548 600
2 924 968
3 942 975
4 305 312
5 701 688
6 172 161
7 301 288

K= 5 L= 2

1 1079 1049
2 641 662
3 444 467
4 697 701
5 101 96
6 442 427

K= 6 L= 2

0 1060 1005
1 320 328
2 717 728
3 667 687
4 158 167
5 594 553
6 172 177

K= 7 L= 2

1 944 926
2 457 470
3 528 548
4 667 666
5 159 153
6 499 476

K= 8 L= 2

0 1058 1029
1 274 279
2 722 729
3 618 636
4 114 123
5 589 580
6 259 259

K= 9 L= 2

1 818 820
2 582 588
3 381 396
4 646 646
5 26 50

K= 10 L= 2

0 776 769
1 251 250
2 610 610
3 533 535
4 232 237
5 472 473

K= 11 L= 2

1 646 638
2 421 429
3 369 372
4 548 560
5 23 28

K= 12 L= 2

0 764 757
1 285 286
2 556 553
3 598 594
4 156 161

K= 13 L= 2

1 688 684
2 350 352
3 300 300
4 449 448

K= 14 L= 2

0 566 598
1 148 142
2 420 414
3 384 387

K= 15 L= 2

1 552 559
2 309 308
3 306 326

K= 0 L= 3

1 1013 1038
2 370 390
3 602 629
4 575 579
5 121 129
6 470 441

K= 1 L= 3

0 1016 1045
1 390 427
2 711 747
3 790 813
4 177 190
5 661 639
6 172 161

K= 2 L= 3

1 1066 1061
2 709 745
3 398 423
4 743 749
5 131 136
6 423 415

K= 3 L= 3

0 1161 1107
1 263 273
2 876 900
3 598 629
4 299 305
5 581 567
6 167 167

K= 4 L= 3

1 652 657
2 524 538
3 386 404
4 701 707
5 23 51
6 522 498

K= 5 L= 3

0 1180 1127
1 334 343
2 794 801
3 655 668
4 166 175
5 521 510
6 188 180

K= 6 L= 3

1 938 912
2 582 595
3 426 440
4 662 667
5 68 84

K= 7 L= 3

0 720 695
1 253 257
2 571 567
3 613 632
4 213 210
5 628 619

K= 8 L= 3

1 827 814
2 374 370
3 427 444
4 487 475
5 69 77

K= 9 L= 3

0 839 829
1 320 324
2 578 576
3 643 645
4 137 138
5 499 500

K= 10 L= 3	K= 3 L= 4	K= 11 L= 4	K= 4 L= 5	K= 0 L= 6
1 666 655	1 899 890	1 638 632	1 619 613	0 709 690
2 429 427	2 429 445	2 313 302	2 495 493	1 243 255
3 322 328	3 413 424	3 305 315	3 346 342	2 520 519
4 570 571	4 593 589	K= 12 L= 4	4 524 521	3 468 470
5 88 84	5 54 74	0 574 553	K= 5 L= 5	K= 1 L= 6
K= 11 L= 3	K= 4 L= 4	1 215 207	0 692 677	1 493 492
0 756 746	0 837 822	2 419 415	1 186 183	2 402 405
1 169 174	1 270 280	3 466 459	2 540 536	3 297 288
2 602 599	2 607 618	K= 13 L= 4	3 452 493	K= 2 L= 6
3 413 420	3 614 619	1 556 545	4 184 182	0 555 566
4 241 246	4 195 217	2 309 299	K= 6 L= 5	1 150 155
K= 12 L= 3	K= 5 L= 4	K= 14 L= 4	1 600 590	2 431 428
1 517 506	1 844 830	0 420 416	2 347 349	3 383 384
2 417 412	2 450 446	1 174 175	3 281 302	K= 3 L= 6
3 236 232	3 412 418	K= 0 L= 5	4 498 496	1 697 674
4 497 499	4 565 560	1 724 735	K= 7 L= 5	2 294 296
K= 13 L= 3	5 73 77	2 376 395	0 791 764	3 301 299
0 698 686	K= 6 L= 4	3 229 246	1 214 215	K= 4 L= 6
1 206 203	0 696 679	4 489 464	2 539 526	0 579 554
2 489 487	1 255 260	K= 1 L= 5	3 471 531	1 209 203
3 442 440	2 521 515	0 802 796	4 114 110	2 375 379
K= 14 L= 3	3 543 546	1 220 232	K= 8 L= 5	3 468 472
1 548 541	4 162 166	2 596 604	1 565 540	K= 5 L= 6
2 306 306	5 470 453	3 517 520	2 288 281	1 573 547
K= 15 L= 3	K= 7 L= 4	4 190 187	3 232 245	2 252 253
0 464 466	1 710 697	K= 2 L= 5	K= 9 L= 5	K= 6 L= 6
1 173 175	2 492 500	1 633 645	0 545 522	0 513 487
K= 0 L= 4	3 431 431	2 386 397	1 183 191	1 180 175
0 862 846	4 580 576	3 373 384	2 456 422	2 418 404
1 292 323	5 59 60	4 531 530	3 436 433	K= 10 L= 5
2 637 664	K= 8 L= 4	K= 3 L= 5	K= 11 L= 5	1 525 519
3 604 630	0 738 717	0 733 719	2 365 357	0 548 525
4 153 151	1 229 228	1 275 281	0 548 525	1 215 220
5 544 519	2 531 519	2 543 542	1 215 220	K= 7 L= 6
K= 1 L= 4	3 503 503	3 558 553	K= 8 L= 6	1 451 429
1 851 876	4 124 130	4 148 154	0 570 549	0 570 549
2 560 584	K= 9 L= 4	1 663 657	1 165 152	
3 470 486	1 663 657	2 430 429		
4 664 658	2 430 429	3 347 361		
5 54 34	3 347 361	4 541 537		
K= 2 L= 4	K= 10 L= 4			
0 844 833	0 644 633			
1 267 283	1 167 166			
2 596 617	2 461 450			
3 570 575	3 402 393			
4 138 140	4 135 162			
5 514 526				

[illegible]

K = 3 L = 5			K = 1 L = 4			K = 7 L = 7			K = 9 L = 7				
-10 239 183	-9 363 294	-10 568 440	-9 892 730	17 117 106	-7 311 256	-8 165 111							
-9 74 98	-8 10 81	-9 59 85	-8 105 101	-6 50 90	-6 259 222	-7 364 264							
-8 375 364	-7 500 437	-8 690 614	-7 940 827	-5 278 239	-5 269 226	-6 14 14							
-7 708 678	-6 262 246	-7 58 74	-6 83 104	-7 103 110	-4 296 235	-5 546 477							
-6 432 415	-5 407 372	-6 679 635	-5 654 594	-6 675 603	-3 95 104	-4 257 228							
-5 696 680	-4 203 205	-5 277 277	-4 54 76	-5 215 205	-2 199 170	-3 617 578							
-4 294 278	-3 165 145	-4 301 276	-3 447 387	-4 894 788	-1 68 78	-2 393 390							
-3 702 648	-2 391 335	-3 325 302	-2 54 79	-3 235 216	0 137 145	-1 509 497							
-2 218 178	-1 163 131	-2 233 198	-1 181 169	-2 756 690	1 188 179	0 345 347							
-1 1029 883	0 286 250	-1 296 271	0 113 124	-1 459 432									
0 445 390	1 136 117	0 104 103	2 150 128	0 625 595	K = 9 L = 7	1 371 374							
1 720 637	2 109 96	1 23 62	3 283 234	1 429 409	-6 510 430	K = 6 L = 8							
2 463 394	3 219 154	2 129 110	4 254 230	2 473 462	-5 97 89	-7 654 585							
3 310 265	4 56 82	3 80 95				-4 403 334	-6 71 81						
4 492 419						-3 26 64	-5 429 364						
5 148 134	K = 9 L = 5	5 226 197	K = 7 L = 6	K = 3 L = 7	-2 174 159	-4 42 73							
6 355 306	-8 717 606	K = 2 L = 6	-9 128 123	-10 326 228	-1 19 87	-3 226 212							
	-7 102 112	-8 449 386	-7 181 154	-9 47 80	0 77 81	-2 107 101							
	-6 790 720	-7 238 197	-6 388 330	-8 270 224									
	-5 5 89	-9 636 540	-5 197 183	-7 437 399	K = 10 L = 7	0 8 89							
	-4 575 503	-8 129 118	-4 230 198	-6 161 130	-4 545 450	K = 7 L = 8							
	-3 66 95	-7 742 680	-3 327 277	-5 587 514	-3 238 203	-7 188 143							
	-2 286 224	-6 117 117	-2 23 65	-4 32 54	-2 531 480	-6 310 264							
	-1 20 74	-5 635 572	-1 337 285	-3 505 436									
	0 57 74	-4 266 247	0 48 72	-2 204 179	K = 0 L = 8	-6 310 264							
	1 88 110	-3 427 370	1 132 114	-1 543 526	-6 310 264	-5 241 200							
	2 140 118	-2 204 176	2 197 166	0 431 421	-4 134 112	-3 190 164							
	3 275 218	-1 154 142	3 9 69	1 429 434	-2 28 69	-1 173 171							
	K = 10 L = 5	0 176 170				-9 37 78							
0 241 193	1 1 58	2 292 268	K = 8 L = 6	2 397 386	-7 150 165	-2 28 69							
1 8 55	2 95 87	3 65 87	-8 340 289	3 215 204	-6 520 453	-1 173 171							
2 386 331	-7 106 124	4 290 271	-7 186 166	K = 4 L = 7	-5 249 236	K = 8 L = 9							
3 172 140	-6 544 476	5 121 113	-6 497 444	-9 836 679	-4 681 603	-5 255 217							
4 507 450	-5 90 98				-3 564 534	-4 385 310							
5 244 198	-4 740 640	K = 3 L = 6	-5 252 238	-7 796 695	-2 777 766	-3 251 241							
6 520 448	-3 220 194	-10 422 337	-4 634 538	-6 47 80	-1 458 460	-2 379 387							
	-2 815 655	-9 308 263	-3 310 267	-5 711 655	1 457 470	K = 1 L = 9							
	-1 385 239	-8 643 561	-2 645 541	-4 45 72	2 385 392								
	0 754 583	-7 392 357	-1 384 342	-3 497 438									
	1 288 226	-6 541 503	0 623 557	-2 52 89	K = 1 L = 8	-8 528 431							
	2 606 497	-5 571 524	1 324 281	-1 227 214	-9 19 70	-7 15 66							
	3 341 255	-4 598 528	2 517 481	0 227 231	-8 504 422	-6 456 398							
	K = 11 L = 5	-3 585 495	3 221 188	1 44 88	-5 107 122	-4 301 295							
	-6 169 131	-2 403 347	K = 9 L = 6	2 354 251	-6 441 384	-3 46 90							
	-5 245 214	-1 702 637	-7 161 142	3 93 96	-5 240 217	-2 197 223							
	1 540 502	0 296 266	-6 181 176	K = 5 L = 7	-4 294 255	-1 90 112							
	2 199 182	1 540 502	-5 238 223	-9 166 127	-2 56 85	K = 2 L = 9							
	3 530 475	2 199 182	-4 243 208	-8 32 71	1 114 113	-7 74 102							
	4 118 112	3 530 475	-3 195 162	-7 183 146	0 65 92	-6 391 329							
	5 367 331	4 118 112	-2 191 156	-6 113 119	1 1 67	-5 187 185							
	K = 4 L = 6	5 367 331	-1 263 227	-5 358 310	2 93 98	-4 501 462							
	-10 50 79	-9 146 122	0 212 206	-4 147 129	K = 2 L = 8	-3 232 248							
	-8 129 115	-7 323 209	1 186 170	-3 479 430	-9 505 412	-2 393 400							
	-6 237 317	-5 104 94	2 34 71	-2 224 190	-8 49 88	-1 313 340							
	-4 148 134	-3 35 56	K = 10 L = 6	-1 356 314	-7 462 403	K = 3 L = 9							
	-3 326 323	-1 330 131	-6 271 236	0 251 241	-6 9 69	-7 242 207							
	-2 366 323	0 362 305	-5 88 98	1 342 333	-5 425 366	-6 18 65							
	-1 130 131	1 205 187	-4 360 306	2 229 227	-4 33 82	-5 388 339							
	0 330 305	0 362 305	-3 150 130	3 223 216	-3 244 241	-4 128 126							
	1 198 188	1 205 187	-2 371 307	K = 6 L = 7	-2 128 141	-3 373 350							
	2 101 101	0 362 305	-1 188 174	-9 132 250	-1 124 144	-2 146 135							
	3 205 176	0 362 305	-8 319 117	-8 319 117	0 49 96	-1 303 315							
	4 67 86	1 205 187	-7 254 225	-6 289 267	1 17 72								
	K = 11 L = 6	-5 55 78	-5 282 255	-5 282 255	2 159 181								
	-9 295 249	-8 356 278	-4 151 128	-4 151 128	K = 3 L = 8	K = 4 L = 9							
	-7 495 440	-3 13 66	-3 199 165	-3 199 165	-9 136 122	-6 43 80							
	-6 190 174	2 205 180	-2 155 147	-2 155 147	-8 437 372	-5 456 411							
	-5 809 758	-1 78 95	0 275 297	0 275 297	-7 263 231	-4 61 83							
	-4 294 254	-8 34 90	1 121 124	1 121 124	-6 438 385	-3 286 299							
	-3 1202 1048	-7 495 440	2 718 213	2 718 213	-5 240 207	-2 70 70							
	-2 480 419	-6 190 174	K = 1 L = 7	K = 7 L = 7	-4 394 340	K = 5 L = 10							
	1 875 262	-5 809 758	-10 756 597	-9 756 597	-3 353 319	-6 91 111							
	0 364 326	-4 294 254	-9 163 136	-8 163 136	-1 346 363	-5 216 199							
	1 751 684	-3 1202 1048	-8 759 641	-7 759 641	0 201 217	-4 151 141							
	2 474 429	-2 480 419	-7 198 189	-6 198 189	1 297 315	-3 251 255							
	3 473 416	1 875 262	-6 681 604	-5 506 431	K = 4 L = 8								
	4 330 292	0 364 326	-4 534 475	-4 534 475	-8 85 91								
		1 751 684	-3 169 148	-2 337 313	-7 121 108								
		2 474 429	-2 337 313	1 281 267	-6 262 233								
		3 473 416	0 205 224	0 205 224	-5 13 60								
		4 330 292	1 325 331	1 325 331	-4 130 110								
			2 36 71	2 36 71	-3 40 70								
			3 306 304	3 306 304	-2 216 208								
					-1 132 135								

K = 14 L = 2			K = 5 L = 3			K = 10 L = 1			K = 1 L = 4			K = 5 L = 4			K = 10 L = 4		
-9 199 176	-3 190 187	-10 87 105	-8 274 233	-11 325 232	-10 28 82	-8 226 194	-7 28 194	-9 199 176	-3 190 187	-10 87 105	-8 274 233	-11 325 232	-10 28 82	-8 226 194	-7 28 194	-9 199 176	
-8 507 463	-2 242 221	-9 198 176	-7 38 74	-10 692 558	-9 282 249	-8 28 82	-7 28 194	-8 507 463	-2 242 221	-9 198 176	-7 38 74	-10 692 558	-9 282 249	-8 28 82	-7 28 194	-8 507 463	
-7 152 167	-1 133 101	-8 78 108	-6 651 619	-9 264 234	-8 6 72	-6 154 141	-5 81 141	-6 714 726	0 229 147	-7 400 399	-5 46 72	-8 879 811	-7 515 505	-5 81 141	-4 481 456	-3 64 83	
-5 183 188	1 18 63	-6 54 112	-4 870 801	-7 306 283	-6 97 99	-4 481 456	-3 64 83	-4 1235 1310		-5 852 878	-3 126 139	-6 810 832	-5 1193 1212	-3 64 83	-2 565 477	-1 144 109	
-3 199 200	K = 1 L = 3	-4 22 60	-2 1003 889	-5 133 180	-4 203 196	-2 565 477	-1 144 109	-2 1397 1373		-4 22 60	-2 1003 889	-5 133 180	-4 203 196	-2 565 477	-1 144 109	-3 64 83	
-1 98 89	-11 493 372	-2 2 46	0 1106 779	-3 414 455	-2 369 328	0 1106 779	-1 144 109	0 1256 832	-10 791 628	-3 954 982	-1 262 184	-4 520 532	-3 1614 1497	-1 144 109	-3 64 83	-2 565 477	
1 175 145	-9 578 514	-1 899 708	1 301 216	-2 326 276	-1 1304 1014	1 175 145	-9 578 514	2 1152 1053	-8 771 723	0 257 192	1 301 216	-2 326 276	-1 1304 1014	1 175 145	-9 578 514	-1 899 708	
3 137 132	-7 623 611	2 246 220	4 593 523	0 219 192	1 1311 1070	3 137 132	-7 623 611	4 866 813	-6 1053 1082	1 915 717	3 382 305	0 219 192	1 1311 1070	3 137 132	-7 623 611	2 246 220	
4 866 813	-5 504 489	3 641 598	5 178 142	1 149 149	2 592 482	4 866 813	-5 504 489	5 136 126	-4 1007 1074	3 641 598	5 178 142	1 149 149	2 592 482	4 866 813	-5 504 489	3 641 598	
6 579 543	-3 930 935	5 328 308	K = 11 L = 3	5 345 309	5 534 479	6 579 543	-3 930 935	7 92 93	-2 648 606	5 328 308	K = 11 L = 3	5 345 309	5 534 479	6 579 543	-3 930 935	5 328 308	
K = 9 L = 2	-1 885 649	7 249 219	-7 146 145	6 365 326	6 250 208	K = 9 L = 2	-1 885 649		-1 885 649	7 249 219	-7 146 145	6 365 326	6 250 208	6 579 543	-3 930 935	5 328 308	
-8 198 168	1 323 235	K = 6 L = 3	-6 150 138	7 375 334	K = 6 L = 3	-8 198 168	1 323 235		1 323 235	K = 6 L = 3	-6 150 138	7 375 334	K = 6 L = 3	-6 150 138	7 375 334	7 375 334	
-7 297 285	1 687 504	-10 198 168	-4 181 169	K = 2 L = 4	-10 381 299	-7 297 285	1 687 504		1 687 504	-10 198 168	-4 181 169	K = 2 L = 4	-10 381 299	-7 297 285	1 687 504	1 323 235	
-6 292 288	3 936 857	-9 177 161	-3 368 336	-11 466 336	-9 986 827	-6 292 288	3 936 857		3 936 857	-9 177 161	-3 368 336	-11 466 336	-9 986 827	-6 292 288	3 936 857	3 936 857	
-5 318 325	4 283 264	-8 383 352	-2 20 64	-10 312 260	-8 314 278	-5 318 325	4 283 264		4 283 264	-8 383 352	-2 20 64	-10 312 260	-8 314 278	-5 318 325	4 283 264	4 283 264	
-4 167 184	5 745 705	-7 355 347	-1 274 203	-9 654 582	-7 928 878	-4 167 184	5 745 705		5 745 705	-7 355 347	-1 274 203	-9 654 582	-7 928 878	-5 318 325	4 283 264	5 745 705	
-3 660 692	6 327 298	-6 467 467	0 53 64	-8 332 307	-6 200 183	-3 660 692	6 327 298		6 327 298	-6 467 467	0 53 64	-8 332 307	-6 200 183	-4 167			
-2 220 216	7 627 567	-5 339 352	1 241 173	-8 332 307	-5 930 919	-2 220 216	7 627 567		7 627 567	-5 339 352	1 241 173	-8 332 307	-5 930 919	-4 168 189	2 206 144		
-1 480 404	8 348 301	-4 415 431	2 101 89	-7 940 905	-4 168 189	-1 480 404	8 348 301		8 348 301	-4 415 431	2 101 89	-7 940 905	-4 168 189	3 262 227			
0 34 52	K = 2 L = 3	-3 274 268	3 197 149	-6 222 228	-3 764 711	0 34 52	K = 2 L = 3		K = 2 L = 3	-3 274 268	3 197 149	-6 222 228	-3 764 711				
1 401 336	-11 114 111	-1 220 165	K = 12 L = 3	-5 604 613	-2 195 153	1 401 336	-11 114 111		-11 114 111	-1 220 165	K = 12 L = 3	-5 604 613	-2 195 153	K = 12 L = 4	-6 306 265		
2 41 56	-10 132 115	0 721 544	-2 70 59	-4 567 553	-1 412 317	2 41 56	-10 132 115		-10 132 115	0 721 544	-2 70 59	-4 567 553	-1 412 317	-1 412 317	-5 110 110		
3 460 422	-9 21 81	1 77 71	-1 170 120	-3 794 755	0 185 145	3 460 422	-9 21 81		-9 21 81	1 77 71	-1 170 120	-3 794 755	0 185 145	-6 306 265	-5 110 110		
4 21 70	-8 531 494	2 495 418	0 528 421	-2 794 755	1 355 304	4 21 70	-8 531 494		-8 531 494	2 495 418	0 528 421	-2 794 755	1 355 304	-5 110 110	-4 523 455		
5 336 317	-7 296 300	3 61 92	1 126 111	-2 540 449	2 376 317	5 336 317	-7 296 300		-7 296 300	3 61 92	1 126 111	-2 540 449	2 376 317	-3 116 120	-4 481 437		
6 50 81	-6 783 821	4 544 510	2 455 367	-2 540 449	3 376 317	6 50 81	-6 783 821		-6 783 821	4 544 510	2 455 367	-2 540 449	3 376 317	-3 116 120	-4 481 437		
K = 10 L = 2	-5 70 118	5 12 72	3 254 233	-2 540 449	4 376 317	K = 10 L = 2	-5 70 118		-5 70 118	5 12 72	3 254 233	-2 540 449	4 376 317	-2 543 418	1 139 138		
-8 221 187	-4 1418 1528	6 360 335	4 495 445	-2 540 449	5 387 336	-8 221 187	-4 1418 1528		-4 1418 1528	6 360 335	4 495 445	-2 540 449	5 387 336	-2 543 418	1 139 138		
-7 70 92	-3 363 357	7 124 108	1 101 95	-2 540 449	6 492 444	-7 70 92	-3 363 357		-3 363 357	7 124 108	1 101 95	-2 540 449	6 492 444	0 108 86	0 393 272		
-6 382 366	-2 2078 1883	K = 7 L = 3	6 382 357	-2 540 449	7 367 281	-6 382 366	-2 2078 1883		-2 2078 1883	K = 7 L = 3	6 382 357	-2 540 449	7 367 281	1 257 186	2 367 281		
-5 15 71	-1 553 449	-9 329 277	7 219 183	-2 540 449	-8 216 183	-5 15 71	-1 553 449		-1 553 449	-9 329 277	7 219 183	-2 540 449	-8 216 183	2 367 281			
-4 549 591	0 1864 1383	-8 229 216	K = 3 L = 4	-2 540 449	-4 523 453	-4 549 591	0 1864 1383		0 1864 1383	-8 229 216	K = 3 L = 4	-2 540 449	-4 523 453	-4 523 453			
-3 26 61	1 509 416	-7 716 687	0 266 211	-2 540 449	-5 111 142	-3 26 61	1 509 416		1 509 416	-7 716 687	0 266 211	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
-2 652 652	2 1445 1268	-6 263 262	1 1033 843	-2 540 449	-2 116 96	-2 652 652	2 1445 1268		2 1445 1268	-6 263 262	1 1033 843	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
-1 12 51	3 505 472	-5 971 1012	2 248 204	-2 540 449	-1 671 456	-1 12 51	3 505 472		3 505 472	-5 971 1012	2 248 204	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
0 727 482	4 981 920	-4 206 196	3 791 676	-2 540 449	0 204 147	0 727 482	4 981 920		4 981 920	-4 206 196	3 791 676	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
1 256 189	5 520 493	-3 1174 1177	4 8 53	-2 540 449		1 256 189	5 520 493		5 520 493	-3 1174 1177	4 8 53	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
2 577 502	6 526 485	-2 315 270	5 668 613	-2 540 449		2 577 502	6 526 485		6 526 485	-2 315 270	5 668 613	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
3 189 176	7 183 154	-1 1324 1006	6 70 89	-2 540 449		3 189 176	7 183 154		7 183 154	-1 1324 1006	6 70 89	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
4 372 346	8 202 172	0 295 232	7 433 386	-2 540 449		4 372 346	8 202 172		8 202 172	0 295 232	7 433 386	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
5 137 135	K = 3 L = 3	1 1287 956	K = 4 L = 4	-2 540 449		5 137 135	K = 3 L = 3		K = 3 L = 3	1 1287 956	K = 4 L = 4	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
6 232 212	-10 185 144	2 370 326	-10 113 116	-2 540 449		6 232 212	-10 185 144		-10 185 144	2 370 326	-10 113 116	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
K = 11 L = 2	-9 107 115	3 832 752	-9 282 239	-2 540 449		K = 11 L = 2	-9 107 115		-9 107 115	3 832 752	-9 282 239	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
-7 393 352	-8 492 485	4 202 182	-8 163 154	-2 540 449		-7 393 352	-8 492 485		-8 492 485	4 202 182	-8 163 154	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
-6 686 640	-7 619 616	5 627 573	-7 194 198	-2 540 449		-6 686 640	-7 619 616		-7 619 616	5 627 573	-7 194 198	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
-5 244 255	-6 519 545	6 98 110	-6 265 276	-2 540 449		-5 244 255	-6 519 545		-6 519 545	6 98 110	-6 265 276	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
-4 667 662	-5 707 778	7 401 344	-5 233 239	-2 540 449		-4 667 662	-5 707 778		-5 707 778	7 401 344	-5 233 239	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
-3 352 372	-4 286 343	K = 8 L = 3	-5 233 239	-2 540 449		-3 352 372	-4 286 343		-4 286 343	K = 8 L = 3	-5 233 239	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
-2 231 207	-3 1308 1402	-9 441 372	-4 333 346	-2 540 449		-2 231 207	-3 1308 1402		-3 1308 1402	-9 441 372	-4 333 346	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
-1 324 261	-2 89 106	-8 89 107	-3 90 50	-2 540 449		-1 324 261	-2 89 106		-2 89 106	-8 89 107	-3 90 50	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
0 8 57	-1 1872 1456	-7 668 617	-2 519 468	-2 540 449		0 8 57	-1 1872 1456		-1 1872 1456	-7 668 617	-2 519 468	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
1 168 145	0 62 67	-6 74 118	-1 32 50	-2 540 449		1 168 145	0 62 67		0 62 67	-6 74 118	-1 32 50	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
2 254 215	1 864 696	-5 476 486	-1 32 50	-2 540 449		2 254 215	1 864 696		1 864 696	-5 476 486	-1 32 50	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
3 374 354	2 434 396	-4 116 140	-2 199 198	-2 540 449		3 374 354	2 434 396		2 434 396	-4 116 140	-2 199 198	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
4 320 273	3 531 500	-3 251 247	-4 163 154	-2 540 449		4 320 273	3 531 500		3 531 500	-3 251 247	-4 163 154	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
5 413 370	4 808 762	-2 607 547	-5 233 239	-2 540 449		5 413 370	4 808 762		4 808 762	-2 607 547	-5 233 239	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
K = 12 L = 2	5 345 327	-1 124 106	-6 265 276	-2 540 449		K = 12 L = 2	5 345 327		5 345 327	-1 124 106	-6 265 276	-2 540 449	-5 111 142	-4 523 453			
-6 309 287	6 422 39																

Strukturfaktoren des 3PbO₅B₂O₃·2H₂O

- 136 -

K = 0 L = 0			K = -4 L = 1			K = -6 L = 4			K = -8 L = 1		
1 885 671	-4 361 387		-5 1482 1441	-3 270 781		-5 454 388	-1 420 464		-6 587 616		
2 673 690	-3 1100 1150		-4 189 193	-2 725 821		-4 373 371			-3 926 972		
3 179 185	-2 1362 1294		-3 917 885	-1 495 531		-3 1804 1089			-2 1085 1130		
4 1167 1144	-1 315 291		-2 437 455			-2 747 783			-1 852 898		
5 47 0			-1 1037 991			-1 895 911					
6 1082 1113	-5 862 839										
7 2331 2343	-4 665 714										
8 1005 1046	-3 457 429										
9 732 763	-2 966 980										
10 271 268	-1 941 960										
K = 1 L = 0			K = -2 L = 1			K = -3 L = 2			K = -4 L = 2		
1 1893 1775	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		-5 1625 1539	-4 247 259		-6 587 616		
2 2179 2019	-3 1590 1571		K = 0 L = 1	-2 2078 2162		-4 247 259	-3 716 737		-3 926 972		
3 2061 1856	-2 1156 1153			-1 2409 2571		-3 716 737	-2 138 149		-2 1085 1130		
4 1688 1453	-1 538 546					-2 138 149	-1 873 869		-1 852 898		
5 1170 1071											
6 905 857											
7 615 598											
8 1183 1120											
9 580 594											
K = 2 L = 0			K = -3 L = 3			K = 0 L = 2			K = -1 L = 4		
2 1535 1512	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		0 3748 1979	-3 497 518		-1 1649 1635		
3 2101 1971	-3 1590 1571			-2 2078 2162		1 630 670	-2 1612 1726				
4 1430 1307	-2 1156 1153			-1 2409 2571		2 1247 1282	-1 1474 1517				
5 90 145	-1 538 546					3 149 147					
6 935 894						4 799 786					
7 738 719						5 101 108					
8 454 469						6 1108 1135					
9 499 483						7 1887 1854					
K = 3 L = 0			K = -4 L = 3			K = 1 L = 2			K = 0 L = 4		
3 515 585	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		1 1890 1496	0 4788 2357		1 1861 1069		
4 1115 1043	-3 1590 1571			-2 2078 2162		2 1700 1546	1 595 648		2 1614 1689		
5 886 825	-2 1156 1153			-1 2409 2571		3 2112 2288	2 709 776		3 1724 1334		
6 1403 1379	-1 538 546					4 1545 1484	3 232 322		4 1309 1179		
7 299 287						5 1069 998	4 860 949		5 921 981		
8 818 788						6 1167 1130	5 107 123		6 777 827		
K = 4 L = 0			K = 0 L = 3			K = 2 L = 2			K = 1 L = 4		
4 1504 1495	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		7 619 610	7 1802 1952		7 1861 1069		
5 319 314	-3 1590 1571			-2 2078 2162		8 949 951	8 853 880		8 1187 1162		
6 355 314	-2 1156 1153			-1 2409 2571		9 819 807	9 714 748		9 402 429		
7 1000 956	-1 538 546					10 115 131					
K = 5 L = 0			K = 1 L = 3			K = 3 L = 1			K = 2 L = 4		
5 1946 1573	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		1 1890 1496	0 4788 2357		1 1861 1069		
6 529 503	-3 1590 1571			-2 2078 2162		2 1700 1546	1 595 648		2 1614 1689		
K = 6 L = 0			K = 2 L = 3			K = 4 L = 1			K = 3 L = 3		
6 706 671	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		3 2112 2288	2 709 776		3 1724 1334		
K = -9 L = 1			K = 3 L = 2			K = 5 L = 1			K = 4 L = 2		
-2 360 351	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		4 1545 1484	3 232 322		4 1309 1179		
-1 627 628	-3 1590 1571			-2 2078 2162		5 1069 998	4 860 949		5 921 981		
K = -8 L = 1			K = 4 L = 2			K = 6 L = 1			K = 5 L = 2		
-3 808 818	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		6 1167 1130	5 107 123		6 777 827		
-2 1103 1079	-3 1590 1571			-2 2078 2162		7 619 610	7 1802 1952		7 1861 1069		
-1 465 463	-2 1156 1153			-1 2409 2571		8 949 951	8 853 880		8 1187 1162		
K = -7 L = 1			K = 5 L = 2			K = 7 L = 1			K = 6 L = 2		
-4 323 320	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		9 819 807	9 714 748		9 402 429		
-3 953 903	-3 1590 1571			-2 2078 2162		10 115 131					
-2 1293 1243	-2 1156 1153			-1 2409 2571							
-1 514 548	-1 538 546										
K = -6 L = 1			K = 6 L = 2			K = 8 L = 1			K = 7 L = 2		
-5 940 857	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		1 1890 1496	0 4788 2357		1 1861 1069		
-4 849 787	-3 1590 1571			-2 2078 2162		2 1700 1546	1 595 648		2 1614 1689		
-3 506 456	-2 1156 1153			-1 2409 2571		3 2112 2288	2 709 776		3 1724 1334		
-2 1342 1296	-1 538 546					4 1545 1484	3 232 322		4 1309 1179		
-1 1149 1094						5 1069 998	4 860 949		5 921 981		
K = -5 L = 1			K = 7 L = 2			K = 9 L = 1			K = 8 L = 2		
-4 599 567	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		6 1167 1130	5 107 123		6 777 827		
-3 1819 1642	-3 1590 1571			-2 2078 2162		7 619 610	7 1802 1952		7 1861 1069		
-2 1275 1153	-2 1156 1153			-1 2409 2571		8 949 951	8 853 880		8 1187 1162		
-1 464 410	-1 538 546					9 819 807	9 714 748		9 402 429		
K = -4 L = 1			K = 8 L = 2			K = 10 L = 1			K = 9 L = 2		
-4 599 567	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		1 1890 1496	0 4788 2357		1 1861 1069		
-3 1819 1642	-3 1590 1571			-2 2078 2162		2 1700 1546	1 595 648		2 1614 1689		
-2 1275 1153	-2 1156 1153			-1 2409 2571		3 2112 2288	2 709 776		3 1724 1334		
-1 464 410	-1 538 546					4 1545 1484	3 232 322		4 1309 1179		
K = -3 L = 1			K = 9 L = 2			K = 11 L = 1			K = 10 L = 2		
-3 808 818	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		5 1069 998	4 860 949		5 921 981		
-2 1103 1079	-3 1590 1571			-2 2078 2162		6 1167 1130	5 107 123		6 777 827		
-1 465 463	-2 1156 1153			-1 2409 2571		7 619 610	7 1802 1952		7 1861 1069		
K = -2 L = 1			K = 10 L = 2			K = 12 L = 1			K = 11 L = 2		
-2 360 351	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		8 949 951	8 853 880		8 1187 1162		
-1 627 628	-3 1590 1571			-2 2078 2162		9 819 807	9 714 748		9 402 429		
K = -1 L = 1			K = 11 L = 2			K = 13 L = 1			K = 12 L = 2		
-3 808 818	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		1 1890 1496	0 4788 2357		1 1861 1069		
-2 1103 1079	-3 1590 1571			-2 2078 2162		2 1700 1546	1 595 648		2 1614 1689		
-1 465 463	-2 1156 1153			-1 2409 2571		3 2112 2288	2 709 776		3 1724 1334		
K = 0 L = 1			K = 12 L = 2			K = 14 L = 1			K = 13 L = 2		
1 885 671	-4 702 654		-1 2321 2424	-3 776 762		4 1545 1484	3 232 322		4 1309 1179		
2 673 690	-3 1590 1571			-2 2078 2162		5 1069 998	4 860 949		5 921 981		
3 179 185	-2 1156 1153			-1 2409 2571		6 1167 1130	5 107 123		6 777 827		
4 1167 1144	-1 538 546					7 619 610	7 1802 1952		7 1861 1069		
5 47 0						8 949 951	8 853 880		8 1187 1162		
6 1082 1113						9 819 807	9 714 748		9 402 429		
7 2331 2343											
8 1005 1046											
9 732 763											
10 271 268											

K= -5 L= 6

-4 211 245
-3 674 715
-2 262 296
-1 827 875

K= -4 L= 6

-4 1106 1151
-3 657 693
-2 853 911
-1 952 1048

K= -3 L= 6

-3 441 453
-2 1510 1634
-1 1545 1656

K= -2 L= 6

-2 1199 1258
-1 1089 1139

K= -1 L= 6

-1 1461 1419

K= 0 L= 6

0 2970 1963

1 263 280

2 567 576

3 129 162

4 547 562

5 176 225

6 695 724

7 1408 1477

8 780 818

K= 1 L= 6

1 1423 703

2 1082 1137

3 1419 1105

4 967 1045

5 813 908

6 712 554

7 427 309

K= 2 L= 6

2 755 713
3 1580 1637
4 1064 965
5 112 156
6 845 842
7 451 448

K= 3 L= 6

3 649 674
4 856 834
5 611 624
6 791 818

K= 4 L= 6

4 1198 1283
5 204 213

K= -7 L= 7

-1 306 321

K= -6 L= 7

-2 680 759

-1 805 853

K= -5 L= 7

-3 1004 1077

-2 823 880

-1 485 524

K= -4 L= 7

-3 1002 1078

-2 684 704

-1 1293 1278

K= -3 L= 7

-2 134 178

-1 667 699

K= 1 L= 7

1 1322 1401
K= 0 L= 7
1 934 816
2 1359 1367
3 887 948
4 831 860
5 277 304
6 1231 1303
7 63 68

K= 1 L= 7

2 1174 1210
3 618 459
4 1339 1381
5 400 370
6 795 633
7 187 144

K= 2 L= 7

3 339 342
4 779 774
5 752 803
6 680 626

K= 3 L= 7

4 1025 927
5 1199 1263

K= -5 L= 8

-2 143 159
-1 476 524

K= -4 L= 8

-3 584 591
-2 927 990
-1 712 731

K= -3 L= 8

3 516 526
-2 981 1096
-1 965 971

K= -2 L= 8

-2 412 457
-1 900 898

K= -1 L= 8

-1 1036 895

K= 0 L= 8

0 2234 1393
1 282 218
2 533 542
3 231 284
4 486 511
5 39 72
6 726 742

K= 1 L= 8

1 1120 377
2 1066 1143
3 889 714
4 832 845
5 611 633

K= 2 L= 8

2 537 522
3 1025 1013
4 847 846
5 270 193

K= 3 L= 8

3 271 306
4 505 505

K= -4 L= 9

-1 1199 1157

K= -3 L= 9

-2 94 105
-1 407 422

K= -2 L= 9

-1 1002 967

K= 0 L= 9

1 624 538
2 863 832
3 715 725
4 475 513

K= 1 L= 9

2 1004 1034
3 392 301
4 1048 1061

K= 2 L= 9

3 165 173

K= -1 L=10

-1 720 431

K= 0 L=10

0 1562 938
1 142 106

K= 1 L=10

1 784 283

L e b e n s l a u f

Am 4. April 1949 wurde ich, Heinz-Horst Grube, als Sohn des technischen Angestellten Karl Grube und seiner Ehefrau Gabriele, geb. Meyer, in Mölln, Krs. Hzgt. Lauenburg geboren. Von Ostern 1955 an besuchte ich die Volksschule in Niendorf a. St., danach das Gymnasium in Ratzeburg und das Katharineum zu Lübeck. Im Juni 1968 wurde ich nach bestandener Reifeprüfung aus dieser Schule entlassen. Nach zweijähriger Dienstzeit in der Bundeswehr begann ich im Wintersemester 1970/71 an der Universität Hamburg das Studium der Mineralogie. Im Mai 1973 legte ich in diesem Fach die Diplom-Vorprüfung ab und wechselte zum Wintersemester 1973/74 an die Universität Erlangen-Nürnberg. Seit dem 2. Mai 1975 bin ich mit Barbara Grube, geb. Escherich verheiratet. Am 22.07.1976 beendete ich mein Studium mit der Diplom-Hauptprüfung. Von Januar 1977 bis September 1979 war ich wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Kristallographie. Seit Oktober 1979 bin ich als wissenschaftlicher Angestellter am Mineralogisch-Kristallographischen Institut der technischen Universität Clausthal beschäftigt.

Offset — 
Siebdruck
S.Kriegelstein

Biertachweg 37 8520 Erlangen
Telefon 09131/33907